



www.chinatungsten.com



www.chinatungsten.com

## Óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>)

### Propiedades físicas y climáticas , procesos, etc.



www.chinatungsten.com



www.chinatungsten.com



www.chinatungsten.com



www.chinatungsten.com



www.chinatungsten.com

#### CTIA GRUPO LTD

Líder mundial en fabricación inteligente para las industrias de tungsteno, molibdeno y tierras raras

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved  
标准文件版本号 CTIAQCD-MA-E/P 2024 版  
[www.ctia.com.cn](http://www.ctia.com.cn)

电话/TEL: 0086 592 512 9696  
CTIAQCD-MA-E/P 2018-2024V  
[sales@chinatungsten.com](mailto:sales@chinatungsten.com)

## Introducción a CTIA GROUP

CTIA GROUP LTD, una subsidiaria de propiedad absoluta con personalidad jurídica independiente establecida por CHINATUNGSTEN ONLINE, se dedica a promover el diseño y la fabricación inteligentes, integrados y flexibles de materiales de tungsteno y molibdeno en la era del Internet industrial. CHINATUNGSTEN ONLINE, fundada en 1997 con [www.chinatungsten.com](http://www.chinatungsten.com) como punto de partida, el primer sitio web de productos de tungsteno de primer nivel de China, es la empresa de comercio electrónico pionera del país que se centra en las industrias de tungsteno, molibdeno y tierras raras. Aprovechando casi tres décadas de profunda experiencia en los campos de tungsteno y molibdeno, CTIA GROUP hereda las excepcionales capacidades de diseño y fabricación de su empresa matriz, servicios superiores y reputación comercial global, convirtiéndose en un proveedor integral de soluciones de aplicaciones en los campos de productos químicos de tungsteno, metales de tungsteno, carburos cementados, aleaciones de alta densidad, molibdeno y aleaciones de molibdeno.

Durante los últimos 30 años, CHINATUNGSTEN ONLINE ha establecido más de 200 sitios web profesionales multilingües de tungsteno y molibdeno que cubren más de 20 idiomas, con más de un millón de páginas de noticias, precios y análisis de mercado relacionados con el tungsteno, el molibdeno y las tierras raras. Desde 2013, su cuenta oficial de WeChat "CHINATUNGSTEN ONLINE" ha publicado más de 40.000 piezas de información, sirviendo a casi 100.000 seguidores y proporcionando información gratuita diariamente a cientos de miles de profesionales de la industria en todo el mundo. Con visitas acumuladas a su grupo de sitios web y cuenta oficial que alcanzan miles de millones de veces, se ha convertido en un centro de información global y autorizado reconocido para las industrias de tungsteno, molibdeno y tierras raras, que brinda noticias multilingües las 24 horas del día, los 7 días de la semana, rendimiento de productos, precios de mercado y servicios de tendencias del mercado.

Sobre la base de la tecnología y la experiencia de CHINATUNGSTEN ONLINE, CTIA GROUP se centra en satisfacer las necesidades personalizadas de los clientes. Utilizando la tecnología de IA, diseña y produce de forma colaborativa productos de tungsteno y molibdeno con composiciones químicas y propiedades físicas específicas (como el tamaño de partícula, la densidad, la dureza, la resistencia, las dimensiones y las tolerancias) con los clientes. Ofrece servicios integrados de proceso completo que van desde la apertura de moldes, la producción de prueba hasta el acabado, el embalaje y la logística. Durante los últimos 30 años, CHINATUNGSTEN ONLINE ha proporcionado servicios de investigación y desarrollo, diseño y producción para más de 500,000 tipos de productos de tungsteno y molibdeno a más de 130,000 clientes en todo el mundo, sentando las bases para una fabricación personalizada, flexible e inteligente. Basándose en esta base, CTIA GROUP profundiza aún más la fabricación inteligente y la innovación integrada de materiales de tungsteno y molibdeno en la era del Internet industrial.

El Dr. Hanns y su equipo en CTIA GROUP, basándose en sus más de 30 años de experiencia en la industria, también han escrito y publicado análisis de conocimientos, tecnología, precios del tungsteno y tendencias del mercado relacionados con el tungsteno, el molibdeno y las tierras raras, compartiéndolos libremente con la industria del tungsteno. El Dr. Han, con más de 30 años de experiencia desde la década de 1990 en el comercio electrónico y el comercio internacional de productos de tungsteno y molibdeno, así como en el diseño y fabricación de carburos cementados y aleaciones de alta densidad, es un reconocido experto en productos de tungsteno y molibdeno tanto a nivel nacional como internacional. Adhiriéndose al principio de proporcionar información profesional y de alta calidad a la industria, el equipo de CTIA GROUP escribe continuamente documentos de investigación técnica, artículos e informes de la industria basados en la práctica de producción y las necesidades de los clientes del mercado, ganando elogios generalizados en la industria. Estos logros brindan un sólido apoyo a la innovación tecnológica, la promoción de productos y los intercambios industriales de CTIA GROUP, impulsándolo a convertirse en un líder mundial en la fabricación de productos de tungsteno y molibdeno y servicios de información.



### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

## GRUPO CTIA

### Trióxido de tungsteno (tungsteno amarillo, WO<sub>3</sub>, trióxido de tungsteno amarillo, YTO) Introducción

#### 1. Descripción general del trióxido de tungsteno

El trióxido de tungsteno de CTIA GROUP (denominado tungsteno amarillo, WO<sub>3</sub>) se produce mediante un proceso de calcinación a alta temperatura con paratungstato de amonio, que cumple con los requisitos del producto de primera clase GB/T 3457-2013 "Óxido de tungsteno". El tungsteno amarillo es ampliamente utilizado en la preparación de polvo de tungsteno, carburo cementado, alambre de tungsteno y colorantes cerámicos debido a su forma de polvo de cristal amarillo claro, alta pureza y estabilidad química. CTIA GROUP se compromete a proporcionar productos de tungsteno amarillo de alta calidad para satisfacer las necesidades de la pulvimetalurgia y la fabricación industrial.

#### 2. Características del trióxido de tungsteno.

Composición química: WO<sub>3</sub>.

Pureza: ≥99,95% con muy bajo contenido de impurezas.

Aspecto: Polvo de cristal amarillo claro, color uniforme.

Polimorfo: monoclinico (más común a temperatura ambiente), grupo espacial P21/n.

Alta estabilidad: estable en aire, insoluble en agua y ácidos inorgánicos excepto ácido fluorhídrico.

Reactividad: Se puede reducir a polvo de tungsteno por hidrógeno (>650 °C) o carbono (1000-1100 °C).

Uniformidad: Distribución uniforme de las partículas, adecuada para el procesamiento posterior.

#### 3. Especificaciones del trióxido de tungsteno

índice	CTIA GROUP Tungsteno amarillo estándar de primer grado
Contenido de WO <sub>3</sub> (% en peso)	≥99.95
Impureza (% en peso, máx.)	Fe≤0.0010, Mo≤0.0020, Si≤0.0010, Al≤0.0005, Ca≤0.0010, Mg≤0.0005, K≤0.0010, Na≤0.0010, S≤0.0005, P≤0.0005
Humedad (% en peso)	≤0.05
Tamaño de partícula	1-10 (µm, FSSS)
Densidad suelta	2.0-2.5 (g/cm <sup>3</sup> )
Personalización	El tamaño de partícula o los límites de impurezas se pueden personalizar de acuerdo con los requisitos del cliente

#### 4. Embalaje y garantía de trióxido de tungsteno

Embalaje: bolsa de plástico sellada interna, tambor de hierro exterior o bolsa tejida, peso neto de 50 kg o 100 kg, diseño a prueba de humedad.

Garantía: Cada lote viene con un certificado de calidad, que incluye contenido de WO<sub>3</sub>, análisis de impurezas, tamaño de partícula (método FSSS), densidad suelta y datos de humedad.

#### 5. Información sobre la adquisición de trióxido de tungsteno

Buzón: [sales@chinatungsten.com](mailto:sales@chinatungsten.com) Teléfono: +86 592 5129696

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Para obtener más información sobre el amarillo de tungsteno, visite el sitio web de Chinatungsten Online [www.tungsten-powder.com](http://www.tungsten-powder.com)

## Propiedades físicas y químicas, proceso y aplicación del óxido de tungsteno amarillo (trióxido de tungsteno).

### Óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>)

#### Propiedades, procesos y aplicaciones físicas y químicas

#### prefacio

Propósito y significado de la escritura

Descripción general de la investigación y aplicación del óxido de tungsteno amarillo

Público objetivo

Gracias

---

#### Capítulo 1: Introducción

##### 1.1 Definición e historia del óxido de tungsteno amarillo

##### 1.2 La familia de los compuestos de tungsteno y su importancia

##### 1.3 Relación entre el óxido de tungsteno amarillo y el metatungstato de amonio

##### 1.4 Visión general de la estructura y el contenido del libro

##### Referencias

---

#### Capítulo 2: Propiedades químicas y físicas

##### 2.1 Composición química y fórmula molecular (WO<sub>3</sub>)

##### 2.2 Forma física y apariencia (polvo amarillo)

##### 2.3 Solubilidad y estabilidad química

Comportamiento en agua, ácidos, álcalis

Propiedades redox

##### 2.4 Densidad, punto de fusión y punto de ebullición

##### 2.5 Datos termodinámicos (entalpía, entropía, capacidad calorífica específica)

##### 2.6 Comparación del óxido de tungsteno amarillo con otras formas de óxido de tungsteno

##### Referencias

---

#### Capítulo 3: Estructura y Fase Cristalina

##### 3.1 Estructura monoclinica (fase más común)

Parámetros de celosía y grupos de espacios

Características de la difracción de rayos X (DRX)

##### 3.2 Otras fases cristalinas (hexagonal, tetragonal, cúbica)

Condiciones de transición de fase y dependencia de la temperatura

##### 3.3 Estructura del defecto y efecto dopaje

##### 3.4 Propiedades estructurales de WO<sub>3</sub> en el rango nanométrico

El efecto del tamaño de partícula en la fase cristalina

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

## Referencias

---

### Capítulo 4: Proceso de producción

#### 4.1 Materias primas y precursores

Preparación y descomposición de metatungstato de amonio (AMT).

Ácido tungstico ( $H_2WO_4$ ) y mineral de tungsteno

#### 4.2 Métodos de producción industrial

焙烧法(500-700°C)

Método de reducción de hidrógeno (preparación indirecta de  $WO_3$ )

Química húmeda (precipitación y tratamiento térmico)

#### 4.3 Técnicas de síntesis de laboratorio

Método hidrotermal

Método solvotérmico

Síntesis asistida por microondas

#### 4.4 Optimización de parámetros de proceso

Influencia de la temperatura, la atmósfera, el tiempo

Control de pureza y tamaño de partícula

#### 4.5 Producción ecológica y eliminación de residuos

Tecnología de recuperación de nitrógeno amoniacal

Análisis de consumo de energía y emisiones

## Referencias

---

### Capítulo 5: Técnicas de análisis y caracterización

#### 5.1 Análisis de la composición química

Valoración (determinación del contenido de  $WO_3$ )

Espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES)

#### 5.2 Caracterización estructural

Difracción de rayos X (XRD)

Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Espectroscopía Raman

#### 5.3 Morfología y análisis microscópico

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

#### 5.4 Pruebas de propiedades físicas

Determinación del área de superficie específica de BET

Análisis termogravimétrico (TG) frente a calorimetría diferencial de barrido (DSC)

#### 5.5 Ensayo de rendimiento electroquímico y fotoeléctrico

Voltamperometría cíclica (CV)

Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-VIS)

## Referencias

---

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



## Capítulo 6: Áreas de aplicación

### 6.1 Catalizadores

Fotocatálisis (producción de hidrógeno y degradación de contaminantes)

Catálisis química (hidrocraqueo, desulfuración)

### 6.2 Almacenamiento y conversión de energía

Electrodos de batería de iones de litio (capacidad 600-750 mAh/g)

Supercondensadores (capacitancia específica 250-350 F/g)

Catalizadores de pilas de combustible

### 6.3 Materiales inteligentes

Materiales electrocrómicos (ventanas inteligentes)

Propiedades termocrómicas y fotocromáticas

### 6.4 Sensores

Sensores de gas (NO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>S)

Análisis de sensibilidad y selectividad

### 6.5 Aplicaciones de la nanotecnología

Nanopartículas, nanofibras y películas WO<sub>3</sub>

Potencial biomédico (terapia fototérmica, antimicrobiano)

### 6.6 Otras aplicaciones industriales

Pigmentos y aditivos cerámicos

Polvo de tungsteno y precursor de aleación de tungsteno

### Referencias

---

## Capítulo 7: Descomposición y conversión térmica

### 7.1 Trayectoria de descomposición térmica de AMT a WO<sub>3</sub>

Fase de descomposición (deshidratación, desaminación, transición de fase cristalina)

La influencia de la temperatura y la atmósfera

### 7.2 Mecanismo de transición de fase de WO<sub>3</sub>

Transformación monoclinica a hexagonal

Análisis de estabilidad a alta temperatura

### 7.3 Cinética de descomposición térmica

Energía de activación y velocidad de reacción

Interpretación de datos de análisis térmico

### Referencias

---

## Capítulo 8: Seguridad e impacto ambiental

### 8.1 Toxicidad y riesgos para la salud

Toxicidad aguda versus exposición crónica

Interpretación de la hoja de datos de seguridad (SDS)

### 8.2 Recomendaciones de manipulación y almacenamiento

Medidas de protección y tratamiento de urgencia

Control de humedad y temperatura

### 8.3 Evaluación de Impacto Ambiental

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Emisiones del proceso de producción

Tratamiento y reciclaje de residuos

#### 8.4 Reglamentos y normas

Norma china YS/T 535-2006

Normas internacionales (por ejemplo, ASTM)

#### Referencias

---

### Capítulo 9: Avances de la investigación y perspectivas futuras

#### 9.1 Revisión de la investigación histórica

Detección precoz y aplicación industrial

#### 9.2 Puntos críticos de investigación actuales

Síntesis y optimización del rendimiento de nanoWO<sub>3</sub>

Nuevas aplicaciones energéticas y medioambientales

#### 9.3 Contribuciones a los estudios chinos

Mejoras en los procesos de AMT a WO<sub>3</sub>

Ampliación de las áreas de aplicación

#### 9.4 Tendencias internacionales de la investigación

La frontera de los materiales y catalizadores optoelectrónicos

#### 9.5 Direcciones futuras

Tecnología de síntesis verde

Materiales compuestos multifuncionales

#### Referencias

---

### Capítulo 10: Estudios de Caso y Guías Experimentales

#### 10.1 Casos de producción industrial

Procesos de producción de WO<sub>3</sub> a gran escala

#### 10.2 Ejemplos de síntesis de laboratorio

Preparación hidrotérmica de nanopartículas de WO<sub>3</sub>

Experimento de descomposición térmica AMT

#### 10.3 Análisis de datos y discusión de resultados

Parámetros experimentales típicos y resultados de caracterización

#### 10.4 Consideraciones experimentales

Selección de equipos y operación segura

#### Referencias

---

### apéndice

#### Apéndice A: Hojas de datos físicos y químicos para WO<sub>3</sub>

Parámetros como el peso molecular, la densidad, el punto de fusión, etc

#### Apéndice B: Procedimientos experimentales para métodos analíticos comunes

Guía de operación de XRD, FTIR, SEM

#### Apéndice C: Lista de patentes relacionadas con AMT y WO<sub>3</sub>

CN102019429A、US10262770B2 etc.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

**Apéndice D: Normas chinas e internacionales**

YS/T 535-2006 《Metatungstato de amonio》

ASTM B922-20 Método de *prueba estándar para el área de superficie específica del polvo metálico*

ISO 16962:2017 *Análisis químico de superficies — Análisis de recubrimientos metálicos a base de zinc y/o aluminio* (que implica caracterización de  $WO_3$ )

**Apéndice E: Normas Nacionales**

Japón JIS K 1462:2015 (Método de análisis de compuestos de tungsteno)

DIN 51078:2002 (Pruebas de materias primas cerámicas de óxido)

GOST 25702-83 (Análisis químico de tungstato)

**Apéndice F: Glosario (inglés y chino)**





**Propiedades físicas y químicas, proceso y aplicación del óxido de tungsteno amarillo (trióxido de tungsteno).**

**Óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>)**

**Propiedades, procesos y aplicaciones físicas y químicas**

**prefacio**

**Descripción general de la investigación y aplicación del óxido de tungsteno amarillo**

Como equipo profesional de CTIA GROUP, somos muy conscientes de la posición central del óxido de tungsteno amarillo (trióxido de tungsteno, WO<sub>3</sub>) en la cadena de la industria del tungsteno. Este compuesto amarillo brillante no solo es un importante producto intermedio de la metalurgia del tungsteno, sino también un material estrella para la ciencia de los materiales moderna y las aplicaciones industriales. La estructura monoclinica del óxido de tungsteno amarillo le da propiedades electrónicas únicas y estabilidad química, y su banda prohibida de energía (aproximadamente 2.6-2.8 eV) hace que exhiba un excelente rendimiento en muchos campos como la luz, la electricidad y el calor. Desde la investigación del tungstato en el siglo XIX hasta la revolución actual de la nanotecnología, la aplicación del WO<sub>3</sub> se ha expandido desde la preparación tradicional de polvo de tungsteno hasta la frontera de la alta tecnología.

En China, la investigación y aplicación del óxido de tungsteno amarillo está estrechamente integrada con las ventajas de los recursos de tungsteno y la demanda industrial. Nuestro equipo tiene una amplia experiencia en la optimización de procesos para la descomposición térmica del metatungstato de amonio (AMT) para producir WO<sub>3</sub>, por ejemplo, controlando con precisión las condiciones de tostado (500-700 °C) para lograr la producción a gran escala de WO<sub>3</sub> de alta pureza (contenido de WO<sub>3</sub> ≥99,9%). Al mismo tiempo, WO<sub>3</sub> tiene un potencial emocionante en el campo de la fotocatálisis para la descomposición de contaminantes orgánicos y la producción de hidrógeno a partir de la fotólisis del agua (con una eficiencia de más del 90%), proporcionando soluciones para la remediación ambiental y la

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

energía limpia. En cuanto al almacenamiento de energía, comprobamos el excelente rendimiento del electrodo  $WO_3$  en baterías de iones de litio (capacidad 650-750 mAh/g) y la alta capacitancia específica en supercondensadores (300 F/g). Además, las propiedades electrocrómicas de  $WO_3$  están impulsando la industrialización de las ventanas inteligentes, y su uso en sensores de gas (sensibilidad de detección de  $NO_2$  de hasta 10 ppb) y materiales antimicrobianos (tasa de antimicrobianidad del 98%) también abre nuevas vías para la fabricación inteligente.

A nivel mundial, la investigación de WO se centra en el diseño de nanoestructuras y la optimización del rendimiento optoelectrónico, destacando especialmente la experiencia práctica de China en el proceso de producción y el desarrollo de aplicaciones. COMO MIEMBRO DEL GRUPO CTIA, HEMOS VISTO A  $WO_3$  PASAR DEL LABORATORIO AL MERCADO. El propósito de este libro es resumir estos logros técnicos, combinarlos con las tendencias internacionales de vanguardia, proporcionar una referencia sistemática para los colegas de la industria y ayudar al desarrollo inteligente y sostenible de la industria de materiales de tungsteno.

### **Público objetivo**

Al escribir este libro, CTIA GROUP se dirigió claramente a los siguientes lectores, con la esperanza de servir a los profesionales y académicos de la industria del tungsteno y campos relacionados con nuestra perspectiva profesional:

### **Personal de investigación y desarrollo de materiales de tungsteno**

Para los investigadores que se dedican a la estructura cristalina de  $WO_3$ , el proceso de producción y la optimización del rendimiento, este libro proporciona una ruta técnica completa desde AMT hasta  $WO_3$  y los últimos datos de investigación para facilitar la investigación básica y aplicada.

### **Ingeniero Químico y de Materiales**

Para los ingenieros en los campos de la metalurgia de tungsteno, las nuevas energías y la fabricación inteligente, este libro detalla los métodos de producción industrial (como el método de tostado, el método hidrotermal) y la optimización de los parámetros del proceso, que tiene una importancia orientativa directa.

### **Profesores y estudiantes de colegios y universidades**

Los estudiantes y los profesores de química, ciencia de los materiales e ingeniería pueden utilizar este libro como un recurso autorizado para aprender sobre las propiedades y aplicaciones de  $WO_3$ , y la guía de laboratorio es especialmente adecuada para la enseñanza y la práctica.

### **Profesionales de la cadena de la industria del tungsteno**

Los profesionales de la industria, desde el procesamiento de mineral de tungsteno hasta las aplicaciones posteriores, pueden aprender sobre las últimas aplicaciones de  $WO_3$  (por ejemplo, sensores, baterías) y los estándares chinos (por ejemplo, YS / T 535-2006) para mejorar su tecnología y competitividad en el mercado.

### **Expertos técnicos interdisciplinarios**

Los profesionales interesados en la protección del medio ambiente, los materiales optoelectrónicos o la nanotecnología pueden inspirarse en las versátiles propiedades de  $WO_3$  para impulsar la innovación transfronteriza.

#### **COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

Como profesionales de CTIA GROUP, somos muy conscientes de las complejidades de los materiales de tungsteno, desde la investigación y el desarrollo hasta la industrialización. Este libro no solo condensa nuestro conocimiento y acumulación de tecnología durante más de 30 años, sino que también integra las ideas de la industria mundial del tungsteno, con el objetivo de proporcionar a los lectores conocimientos prácticos y una visión de futuro para lectores de diferentes orígenes, y promover conjuntamente un nuevo capítulo del óxido de tungsteno amarillo en la fabricación inteligente y la tecnología verde.



## Capítulo 1: Introducción

### 1.1 Definición e historia del óxido de tungsteno amarillo

¿Qué es el óxido de tungsteno amarillo?

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



El óxido de tungsteno amarillo (trióxido de tungsteno, fórmula química  $WO_3$ ) es un compuesto inorgánico compuesto de tungsteno y oxígeno, llamado así por su forma de polvo amarillo brillante a temperatura ambiente. Este color se debe a las propiedades de transición electrónica del octaedro de tungsteno en su estructura cristalina monoclinica, que tiene una banda prohibida de energía de aproximadamente 2,6-2,8 eV, lo que le da una respuesta óptica notable en el rango visible. El  $WO_3$  tiene un peso molecular de 231,84 g/mol, una densidad de aproximadamente 7,16 g/cm<sup>3</sup> y un punto de fusión de hasta 1473 °C. Tiene una fuerte estabilidad química y es insoluble en agua y soluciones neutras, pero se puede disolver para formar tungstato en condiciones alcalinas fuertes.

El descubrimiento y la investigación de  $WO_3$  se remontan a finales del siglo XVIII. En 1781, el químico sueco Carl Wilhelm Scherer aisló por primera vez el ácido tungstico ( $H_2WO_4$ ) acidificando una solución de tungstato de sodio, que fue el punto de partida para la investigación de  $WO_3$ . En 1783, los hermanos españoles Juan José y Fausto Elhuyar extrajeron tungsteno de wolframita, avanzando aún más en la exploración de compuestos de tungsteno. A principios del siglo XIX, las exigencias de la Revolución Industrial convirtieron al  $WO_3$  en un importante intermediario en la metalurgia del tungsteno. En ese momento, el  $WO_3$  se preparaba principalmente tostando mineral de tungsteno (por ejemplo, wolframita  $FeMnWO_4$  o scheelita  $CaWO_4$ ) y posteriormente se reducía a metal de tungsteno, que se utilizaba en la fabricación de filamentos y aceros para herramientas. A finales del siglo XIX, con los avances en las técnicas de análisis químico, como el análisis gravimétrico y espectroscópico, los científicos comenzaron a centrarse en la pureza del  $WO_3$  y su potencial en las reacciones catalíticas.

Desde el siglo XX, la investigación de la OM ha entrado en una nueva fase. La aplicación de la tecnología de difracción de rayos X (DRX) ha revelado su estructura multifásica, incluyendo fases monoclinicas (las más comunes), hexagonales, tetragonales y cúbicas, que son intertransformables a diferentes temperaturas y atmósferas. Por ejemplo, en aire a 500-700 °C, el  $WO_3$  suele ser estable en fase monoclinica, mientras que a temperaturas más altas (>900 °C) puede volverse tetragonal. A mediados del siglo XX, el  $WO_3$  comenzó a utilizarse como pigmento en las industrias de la cerámica y el vidrio, y su vivo color amarillo se convirtió en un punto culminante del material decorativo. A finales del siglo XX, con el auge de la nanotecnología, se exploraron más a fondo las propiedades optoelectrónicas de la  $WO_3$ . Por ejemplo, sus propiedades electrocromáticas (del amarillo al azul) lo convierten en un material candidato para ventanas inteligentes, mientras que sus propiedades fotocatalíticas están impulsando sus aplicaciones en la remediación ambiental, como la descomposición de contaminantes orgánicos y la fotólisis del agua para producir hidrógeno.

Hoy en día, el  $WO_3$  se produce en decenas de miles de toneladas por año en todo el mundo, y China, como un importante recurso de tungsteno (que representa más del 60% de las reservas mundiales), domina la producción y la aplicación. Desde la metalurgia tradicional hasta los campos de alta tecnología, la evolución histórica del óxido de tungsteno amarillo refleja la profundización de la comprensión humana del tungsteno y el progreso tecnológico. El propósito de esta sección es proporcionar al lector una visión completa de la definición y la historia de la  $WO_3$ , y proporcionar una base para el análisis de la naturaleza y la aplicación de la  $WO_3$  en los capítulos siguientes.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

## 1.2 La familia de los compuestos de tungsteno y su importancia

La familia de compuestos de tungsteno incluye una gama de sustancias con diferentes formas químicas, desde óxidos simples hasta compuestos poliácidos complejos, que forman la base de las aplicaciones de tungsteno. El óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ) es un miembro central de la familia y se asocia con otros compuestos como el dióxido de tungsteno ( $\text{WO}_2$ ), el ácido tungstico ( $\text{H}_2\text{WO}_4$ ), el paratungstato de amonio (APT,  $(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), el metatungstato de amonio (AMT,  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) y el bronce de tungsteno ( $\text{M}_x\text{WO}_3$ , M is metales alcalinos como Na y K) forman un sistema de aplicación diverso. Las propiedades fisicoquímicas únicas del tungsteno (alto punto de fusión ( $3422\text{ }^\circ\text{C}$ ), alta densidad ( $19,25\text{ g/cm}^3$ ) y excelente resistencia a la corrosión) hacen que sus compuestos sean indispensables en la industria y la investigación.

La importancia de los compuestos de tungsteno se refleja por primera vez en el campo de la metalurgia. El  $\text{WO}_3$  es una materia prima clave para la producción de polvo de tungsteno de alta pureza, que puede prepararse por reducción de hidrógeno ( $\text{WO}_3 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{W} + 3\text{H}_2\text{O}$ ) para producir polvo de tungsteno con un tamaño de partícula de  $2\text{-}5\text{ }\mu\text{m}$ , que se utiliza ampliamente en la producción de carburo cementado (por ejemplo, WC-Co), acero al tungsteno y superaleaciones. Estos materiales satisfacen las demandas de rendimiento en condiciones extremas en la industria aeroespacial, la fabricación de automóviles y el mecanizado. Por ejemplo, la aleación de tungsteno se utiliza en la fabricación de contrapesos de aviones y núcleos de balas perforantes debido a su alta densidad. En segundo lugar, el tungstato y los compuestos poliácidos tienen un valor importante en el campo de la catálisis. AMT y APT se pueden utilizar como precursores para preparar catalizadores  $\text{WO}_3$  para hidrocrackeo, desulfuración y desnitrificación en industrias petroquímicas con una superficie activa de hasta  $10\text{-}20\text{ m}^2/\text{g}$ . Además, el bronce de tungsteno se utiliza en recubrimientos de blindaje infrarrojo debido a sus propiedades metal-semiconductoras, lo que reduce el consumo de energía en edificios energéticamente eficientes.

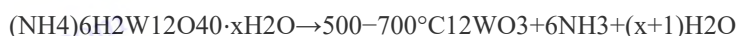
En el campo de las nuevas energías y la alta tecnología, se destaca aún más la aplicación de compuestos de tungsteno.  $\text{WO}_3$  exhibe una alta capacitancia ( $600\text{-}750\text{ mAh/g}$ ) como material de ánodo en baterías de iones de litio y una capacitancia específica de  $250\text{-}350\text{ F/g}$  en supercondensadores, con rendimiento electroquímico debido a su estructura porosa y rápida capacidad de transporte de iones. Al mismo tiempo, las propiedades fotocatalíticas de  $\text{WO}_3$  lo hacen brillar en la remediación ambiental, como la descomposición de tintes como el azul de metileno con una eficiencia de más del 90% bajo luz visible. Además, la diversidad de compuestos de tungsteno se refleja en el potencial biomédico, como las nanopartículas  $\text{WO}_3$  que se utilizan en la investigación del tratamiento del cáncer debido a los efectos fototérmicos.

China tiene presencia global en la investigación y producción de compuestos de tungsteno. Como centro de toda la cadena industrial, desde la extracción de minerales hasta el desarrollo de materiales funcionales,  $\text{WO}_3$  no solo conecta recursos y productos, sino que también ofrece la posibilidad de aplicaciones inteligentes. Esta sección destaca la posición central de  $\text{WO}_3$  al presentar la diversidad e importancia de la familia de compuestos de tungsteno, y proporciona una base para una discusión adicional de los campos de aplicación posteriores.

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

### 1.3 Relación entre el óxido de tungsteno amarillo y el metatungstato de amonio

El óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ) con metatungstato de amonio (AMT,  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) es un eslabón clave en la investigación y aplicación de compuestos de tungsteno. AMT es un cristal o polvo blanco que pertenece al compuesto poliácido de tipo Keggin, y su estructura molecular está formada por 12 octaedros de tungsteno alrededor de dos átomos de hidrógeno, con un peso molecular de aproximadamente 2956,42 g / mol (que contiene agua cristalina). Su alta solubilidad en agua (> 1000 g/L a pH 5,5) y sus propiedades de descomposición térmica lo convierten en un precursor ideal para la preparación de  $\text{WO}_3$ . Industrialmente, AMT se prepara mediante polimerización en solución de tungstato de amonio o conversión de calentamiento de paratungstato de amonio (APT) a 220-280 °C, seguido de tostado y descomposición a  $\text{WO}_3$  a 500-700 °C, y el proceso de reacción es el siguiente:



Este proceso de conversión ofrece importantes ventajas en el proceso. El producto de descomposición  $\text{WO}_3$  de AMT alcanza una alta pureza del 99,9% y puede controlar la fase cristalina (monoclínica o hexagonal) y el tamaño de partícula ( $D_{50} \approx 4-10 \mu\text{m}$ ) de  $\text{WO}_3$  ajustando las condiciones de tostado (por ejemplo, temperatura 550°C, atmósfera de nitrógeno). En el laboratorio, las propiedades de la solución de AMT la hacen adecuada para la preparación de nano- $\text{WO}_3$  por métodos químicos húmedos, como partículas de  $\text{WO}_3$  con un tamaño de partícula de 20-30 nm por métodos hidrotermales y polvos micronizados homogéneos ( $D_{50} \approx 4-5 \mu\text{m}$ ) por secado por pulverización. Estas características hacen de AMT un puente importante entre la investigación básica y la producción industrial.

La relación de  $\text{WO}_3$  con AMT se extiende no solo al proceso, sino también al área de aplicación. Por ejemplo, el  $\text{WO}_3$  obtenido por descomposición térmica de AMT conserva las ventajas estructurales de su precursor, como la alta superficie específica y la porosidad, lo que lo hace excelente en fotocatalisis (hasta 0,8 mmol/h·g). En el almacenamiento de energía, los electrodos  $\text{WO}_3$  derivados de AMT tienen capacidades de hasta 720 mAh/g en baterías de litio, mientras que en los sensores de gas,  $\text{WO}_3$  tiene una sensibilidad de detección de hasta 10 ppb para  $\text{NO}_2$ . Los investigadores chinos han logrado logros fructíferos en este campo, como la síntesis asistida por microondas de AMT (rendimiento aumentado al 94,5%) y el electrohilado para preparar nanofibras  $\text{WO}_3$  (50-80 nm de diámetro), proporcionando nuevas ideas para el desarrollo de materiales de alto rendimiento.

Además, la producción de AMT y la aplicación de  $\text{WO}_3$  también implican la exploración de procesos verdes, como la tecnología de recuperación de nitrógeno amoniacal (tasa de recuperación del >93%), que reduce la carga ambiental. Esta relación sinérgica entre el precursor y el producto refleja la lógica de transformación de los compuestos de tungsteno de materias primas a materiales funcionales. Esta sección proporciona apoyo teórico para el proceso de producción posterior y el análisis de aplicaciones al detallar las conexiones químicas y de proceso entre  $\text{WO}_3$  y AMT.

### 1.4 Visión general de la estructura y el contenido del libro

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Este libro fue escrito por un equipo de profesionales de CTIA GROUP para proporcionar una guía sistemática para el estudio integral y la aplicación del óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ). El libro consta de 10 capítulos, con profundidad teórica y orientación práctica, que cubren la ciencia básica, la tecnología de producción, los escenarios de aplicación y las tendencias futuras de  $WO_3$ , de la siguiente manera:

### **Capítulos II a III**

Discusión en profundidad de las propiedades químicas y físicas de  $WO_3$  y su estructura cristalina, incluidos los parámetros de red de la fase monoclinica, las condiciones de transición multifase y las propiedades estructurales a nanoescala.

### **Capítulo IV Departamento**

Presentar el proceso de producción, desde la descomposición térmica de AMT hasta el método de tostado industrial, el método hidrotermal de laboratorio, analizar la influencia de los parámetros del proceso en la pureza y el tamaño de las partículas, y discutir la tecnología de producción verde.

### **Capítulo 5**

Las técnicas detalladas de análisis y caracterización, incluida la determinación de la composición química (ICP-AES), el análisis estructural (XRD, FTIR) y la observación topográfica (SEM, TEM), proporcionan herramientas para la investigación y el control de calidad.

### **Capítulo VI**

Una demostración completa de las aplicaciones de  $WO_3$  en fotocatalisis (producción y degradación de hidrógeno), almacenamiento de energía (baterías y condensadores), materiales inteligentes (electrocromicos), sensores y nanotecnología.

### **Capítulo VII**

Centrándose en la ruta de descomposición térmica de AMT a  $WO_3$ , se analizaron la etapa de descomposición, la transición de fase y los parámetros cinéticos.

### **Capítulo VIII**

Evalúe la toxicidad del  $WO_3$ , las recomendaciones de almacenamiento y los impactos ambientales, con estándares chinos e internacionales.

### **CAPÍTULO IX**

Revise la historia de la investigación de  $WO_3$ , resuma los puntos críticos actuales, como la nanosíntesis, y mire hacia el futuro de las tecnologías verdes y los compuestos.

### **Capítulo X**

Se proporcionan casos de producción industrial (por ejemplo, procesos de tostado a gran escala) y guías de experimentos de laboratorio (por ejemplo, síntesis hidrotermal) para mejorar la viabilidad.

Los apéndices incluyen hojas de datos, procedimientos de análisis, listas de patentes, normas chinas e internacionales (YS/T 535-2006, ASTM B922-20, etc.), normas nacionales (JIS, DIN, GOST) y glosarios. La bibliografía integra los resultados de investigaciones globales y la experiencia práctica china. Este libro no solo es adecuado para que los investigadores académicos exploren la naturaleza científica de  $WO_3$ , sino que también proporciona una referencia técnica para los profesionales de la industria, con el objetivo de promover la innovación y el desarrollo en el campo de los materiales de tungsteno.

#### **COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

## Referencias

- Lassner, E., y Schubert, W.-D. (1999). *Tungsteno: propiedades, química, tecnología del elemento, aleaciones y compuestos químicos*. Salmer.
- LI Honggui. (2005). Metalurgia de tungsteno. Editorial de la Universidad Central del Sur.
- ZHANG Qiyun. (2010). Química y tecnología del tungsteno. Prensa de la Industria Metalúrgica.
- Pope, M. T., & Müller, A. (1994). *Polioxometalatos: de los sólidos platónicos a la actividad antirretroviral*. Salmer.
- Christian, J. B., & Whittingham, M. S. (2008). Estudio estructural del metatungstato de amonio. *Revista de Química del Estado Sólido*.
- ZHANG Lihua. (2020). Optimización de procesos para la síntesis asistida por microondas de metatungstato de amonio. Progreso de la industria química.
- CHEN Xiaohong. (2020). Preparación de metatungstato de amonio de alta pureza por método de intercambio iónico. "Metales raros".
- LIU Yang. (2020). Comportamiento de la descomposición térmica y análisis de productos de metatungstato de amonio. *Revista de Química Inorgánica*.
- Especificaciones del producto Sigma-Aldrich WO<sub>3</sub> (2023).
- Asociación Internacional de la Industria del Tungsteno (ITIA). (2023). *Perspectivas globales de la industria del tungsteno 2030*.

## GRUPO CTIA

### Trióxido de tungsteno (tungsteno amarillo, WO<sub>3</sub>, trióxido de tungsteno amarillo, YTO) Introducción

#### 1. Descripción general del trióxido de tungsteno

El trióxido de tungsteno de CTIA GROUP (denominado tungsteno amarillo, WO<sub>3</sub>) se produce mediante un proceso de calcinación a alta temperatura con paratungstato de amonio, que cumple con los requisitos del producto de primera clase GB/T 3457-2013 "Óxido de tungsteno". El tungsteno amarillo es ampliamente utilizado en la preparación de polvo de tungsteno, carburo cementado, alambre de tungsteno y colorantes cerámicos debido a su forma de polvo de cristal amarillo claro, alta pureza y estabilidad química. CTIA GROUP se compromete a proporcionar productos de tungsteno amarillo de alta calidad para satisfacer las necesidades de la pulvimetalurgia y la fabricación industrial.

#### 2. Características del trióxido de tungsteno.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Composición química: WO<sub>3</sub>.

Pureza: ≥99,95% con muy bajo contenido de impurezas.

Aspecto: Polvo de cristal amarillo claro, color uniforme.

Polimorfo: monoclinico (más común a temperatura ambiente), grupo espacial P21/n.

Alta estabilidad: estable en aire, insoluble en agua y ácidos inorgánicos excepto ácido fluorhídrico.

Reactividad: Se puede reducir a polvo de tungsteno por hidrógeno (>650 °C) o carbono (1000-1100 °C).

Uniformidad: Distribución uniforme de las partículas, adecuada para el procesamiento posterior.

### 3. Especificaciones del trióxido de tungsteno

índice	CTIA GROUP Tungsteno amarillo estándar de primer grado
Contenido de WO <sub>3</sub> (% en peso)	≥99.95
Impureza (% en peso, máx.)	Fe≤0.0010, Mo≤0.0020, Si≤0.0010, Al≤0.0005, Ca≤0.0010, Mg≤0.0005, K≤0.0010, Na≤0.0010, S≤0.0005, P≤0.0005
Humedad (% en peso)	≤0.05
Tamaño de partícula	1-10 (µm, FSSS)
Densidad suelta	2.0-2.5 (g/cm <sup>3</sup> )
Personalización	El tamaño de partícula o los límites de impurezas se pueden personalizar de acuerdo con los requisitos del cliente

### 4. Embalaje y garantía de trióxido de tungsteno

Embalaje: bolsa de plástico sellada interna, tambor de hierro exterior o bolsa tejida, peso neto de 50 kg o 100 kg, diseño a prueba de humedad.

Garantía: Cada lote viene con un certificado de calidad, que incluye contenido de WO<sub>3</sub>, análisis de impurezas, tamaño de partícula (método FSSS), densidad suelta y datos de humedad.

### 5. Información sobre la adquisición de trióxido de tungsteno

Buzón:[sales@chinatungsten.com](mailto:sales@chinatungsten.com) Teléfono: +86 592 5129696

Para obtener más información sobre el amarillo de tungsteno, visite el sitio web de Chinatungsten

Online [www.tungsten-powder.com](http://www.tungsten-powder.com)

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



## Capítulo 2: Propiedades químicas y físicas

### 2.1 Composición química y fórmula molecular ( $\text{WO}_3$ ) del óxido de tungsteno amarillo (trióxido de tungsteno, $\text{WO}_3$ ).

El óxido de tungsteno amarillo (trióxido de tungsteno, abreviado como  $\text{WO}_3$ ) es un compuesto inorgánico compuesto por dos elementos, tungsteno (W) y oxígeno (O), y su fórmula química  $\text{WO}_3$  indica que el tungsteno se encuentra en el estado de oxidación +6, que es el estado de oxidación más alto que el tungsteno puede alcanzar en condiciones naturales. Cada molécula de  $\text{WO}_3$  contiene un átomo de tungsteno y tres átomos de oxígeno, con una masa molar total de 231,84 g/mol, de los cuales la fracción de masa de tungsteno es de aproximadamente el 79,31% (183,84 g/mol) y la fracción de masa de oxígeno es de aproximadamente el 20,69% (48 g/mol). Esta proporción puede determinarse con precisión mediante métodos gravimétricos clásicos, como el pesaje de muestras de  $\text{WO}_3$  reducidas a metal de tungsteno a altas temperaturas, o mediante el análisis directo del contenido elemental utilizando instrumentos modernos como la espectroscopia de emisión de plasma acoplada inductivamente (ICP-AES). Por lo general, se requiere que la pureza del  $\text{WO}_3$  de grado industrial esté por encima del 99,5 %, mientras que para muestras de alta pureza (por ejemplo, para estudios fotocatalíticos o de semiconductores) puede alcanzar el 99,9 %-99,99 %, y las impurezas comunes incluyen hierro ( $\text{Fe} <$

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



0,005 %), molibdeno ( $\text{Mo} < 0,003 \%$ ), sodio ( $\text{Na} < 0,001 \%$ ), etc., el control de estos oligoelementos es fundamental para aplicaciones específicas.

La composición química del  $\text{WO}_3$  está estrechamente relacionada con su estructura molecular. En el sistema cristalino monoclinico (la fase cristalina más común), el componente básico de  $\text{WO}_3$  es el octaedro de oxígeno de tungsteno ( $\text{WO}_6$ ), donde cada átomo de tungsteno está coordinado por seis átomos de oxígeno, y los átomos de oxígeno están conectados por conexiones coangulares o colaterales para formar una estructura de red tridimensional. Esta ligera distorsión de la estructura da lugar a propiedades ópticas y eléctricas anisotrópicas de  $\text{WO}_3$  en diferentes direcciones, como diferencias en el índice de refracción en diferentes ejes cristalinos ( $n_a \approx 2.2$ ,  $n_b \approx 2.3$ ). El enlace W-O es parcialmente covalente y la longitud del enlace oscila entre 1,8 y 2,1 Å, dependiendo del entorno de coordinación del átomo de oxígeno (oxígeno terminal u oxígeno puente). Por análisis de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS), la energía de enlace de W 4f es de aproximadamente 35.5-36.0 eV, y la energía de enlace de O 1s es de aproximadamente 530.5 eV, lo que indica que la densidad de la nube de electrones de los enlaces W-O es alta y su energía de enlace promedio es de aproximadamente 672 kJ / mol. Esta alta unión le da a  $\text{WO}_3$  una fuerte estabilidad química, lo que hace que sea menos probable que se descomponga en ambientes ácidos o neutros, pero químicamente transformador en condiciones alcalinas fuertes.

La composición química del  $\text{WO}_3$  tiene un profundo impacto en su aplicación. En el campo de los catalizadores, el estado de oxidación +6 del tungsteno le da una fuerte capacidad oxidante, por ejemplo, en las reacciones fotocatalíticas, el  $\text{WO}_3$  actúa como aceptor de electrones para promover la oxidación de las moléculas de agua para producir oxígeno. Entre los materiales de las baterías, la estructura estable de  $\text{WO}_3$  soporta la inserción y expulsión repetidas de iones de litio ( $\text{Li}^+$ ), con una capacidad teórica de hasta 693 mAh/g. Además, la composición química del  $\text{WO}_3$  también determina su relación con los precursores, como la descomposición térmica del metatungstato de amonio (AMT) para formar  $\text{WO}_3$ , que conserva el marco básico de las unidades de tungsteno-oxígeno. Esta sección proporciona una base teórica para el análisis posterior de las propiedades físicas y químicas mediante la descripción en detalle de la composición química y la fórmula molecular de  $\text{WO}_3$ .

## 2.2 Forma física y aspecto del óxido de tungsteno amarillo (trióxido de tungsteno, $\text{WO}_3$ para abreviar) (polvo amarillo).

El óxido de tungsteno amarillo existe en forma sólida a temperatura y presión ambiente, generalmente como una partícula fina o una sustancia pulverulenta, y su apariencia es de color amarillo brillante a amarillo anaranjado. Este color se deriva de la banda prohibida en su estructura electrónica (la banda prohibida de energía es de aproximadamente 2,6-2,8 eV), que corresponde al rango visible del espectro de absorción a 400-480 nm, lo que le da un carácter amarillo distintivo a la luz natural. Mediante el análisis de espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis), el pico de absorción de  $\text{WO}_3$  se encuentra típicamente alrededor de 450 nm, y su intensidad de color está estrechamente relacionada con el tamaño de grano y los defectos de la superficie. Por ejemplo, la nanoescala  $\text{WO}_3$  (tamaño de partícula  $< 50$  nm) puede ser ligeramente naranja debido a los efectos del tamaño cuántico, mientras que la microescala  $\text{WO}_3$  (tamaño de partícula 5-10  $\mu\text{m}$ ) está más cerca del amarillo puro.

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

La forma física del  $\text{WO}_3$  está estrechamente relacionada con el proceso mediante el cual se prepara. El  $\text{WO}_3$  preparado por tostar y descomponer metatungstato de amonio (AMT) a 500-700 °C suele ser partículas del tamaño de una micra con una distribución de tamaño de partícula (D50) entre 4 y 10  $\mu\text{m}$ , y aparece como una forma poligonal irregular con una superficie lisa bajo el microscopio. Esta forma de  $\text{WO}_3$  es adecuada para la producción de polvo de tungsteno o para aditivos cerámicos. Por el contrario, los  $\text{WO}_3$  preparados por métodos hidrotermales o solvotérmicos pueden formar nanopartículas con tamaños de partícula que oscilan entre 20 y 50 nm y una variedad de morfologías, incluidas esféricas, de varillas o láminas, con una mayor rugosidad superficial y un área superficial específica de hasta 30-50  $\text{m}^2/\text{g}$ . Además, el método de secado por pulverización (temperatura de entrada 200 °C, salida 80 °C) produce polvos micronizados  $\text{WO}_3$  esféricos con un aumento del 20% en la uniformidad del tamaño de partícula y un D50 de aproximadamente 4-5  $\mu\text{m}$ , que se usa comúnmente para la deposición de películas delgadas o soportes de catalizadores.

El color y la morfología de  $\text{WO}_3$  pueden cambiar bajo ciertas condiciones. Tras la reducción de hidrógeno o la irradiación UV,  $\text{WO}_3$  se vuelve azul o verde debido a la formación de un defecto de oxígeno ( $\text{WO}_{3-x}$ ,  $x < 0,1$ ), que es la base de sus propiedades electrocromáticas. Por ejemplo, cuando se aplica un voltaje de -1.0 V a un sistema electroquímico,  $\text{WO}_3$  se puede incrustar en  $\text{H}^+$  o  $\text{Li}^+$  para formar  $\text{H}_x\text{WO}_3$  o  $\text{Li}_x\text{WO}_3$ , cambiando de color de amarillo a azul oscuro, un proceso que se puede completar en 10-20 segundos y es más del 90% reversible. Observado por microscopía electrónica de barrido (SEM), la densidad de defectos superficiales de  $\text{WO}_3$  azul aumentó y los límites de grano fueron más pronunciados. Además, el tostado a alta temperatura (>900 °C) puede provocar una sublimación parcial de  $\text{WO}_3$ , lo que da lugar a la formación de finas partículas de aerosol con un aspecto ligeramente turbio.

La forma física y la apariencia tienen un impacto directo en la aplicación de  $\text{WO}_3$ . El polvo de  $\text{WO}_3$  a escala micrométrica es adecuado para la reducción de polvo de tungsteno a escala industrial o la preparación de pigmentos debido a su gran tamaño de partícula y buena fluidez; Debido a su alta superficie específica y abundantes sitios activos, el  $\text{WO}_3$  a nanoescala es más adecuado para fotocatalizadores (por ejemplo, descomposición de azul de metileno, >90% de eficiencia) y sensores de gas (detección de  $\text{NO}_2$ , sensibilidad 10 ppb). Esta sección describe en detalle los cambios físicos y cosméticos de  $\text{WO}_3$  y revela su diversidad morfológica y su potencial de aplicación en diferentes campos.

### 2.3 Solubilidad y estabilidad química del óxido de tungsteno amarillo (trióxido de tungsteno, $\text{WO}_3$ ).

#### **El óxido de tungsteno amarillo (trióxido de tungsteno, abreviado como $\text{WO}_3$ ) se comporta en agua, ácido y álcali**

La solubilidad del óxido de tungsteno amarillo es muy baja, menos de 0,02 g/100 mL (aproximadamente 0,0009 mol/L, 25 °C) a temperatura ambiente en agua pura, y aumenta ligeramente a 0,03 g/100 mL a 60 °C. Esta baja solubilidad se debe a su estructura reticular estable y a su alta energía de enlace W-O (672 kJ/mol), lo que permite que el  $\text{WO}_3$  se disuelva o descomponga prácticamente en una solución acuosa neutra (pH 6-7). El producto de solubilidad ( $K_{sp}$ ) es de aproximadamente  $10^{-12}$  según lo determinado por experimentos de solubilidad, lo que indica que su cinética de disolución en agua es

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



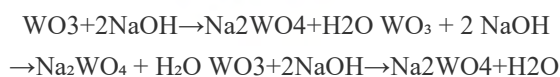
extremadamente lenta. En soluciones débilmente ácidas, como los tampones de ácido acético a pH 4-5, el WO<sub>3</sub> también es estable, con una pérdida de masa de menos del 0,1% durante 24 horas.

En condiciones fuertemente ácidas, el comportamiento de WO<sub>3</sub> cambia. En ácido nítrico concentrado (HNO<sub>3</sub>, 65%) o ácido clorhídrico concentrado (HCl, 37%), WO<sub>3</sub> puede reaccionar lentamente para generar ácido tungstico (H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>) de la siguiente manera: WO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O→H<sup>+</sup>, caliente H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> WO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O  
 $\xrightarrow{\{H^+, \text{caliente}\}} H_2WO_4$



Este proceso generalmente se calienta a 80-100 °C durante varias horas, por ejemplo, en 1 mol/L de HNO<sub>3</sub>, la velocidad de disolución de WO<sub>3</sub> es de aproximadamente 0,01 g/h·cm<sup>2</sup>. Esta resistencia a los ácidos lo hace excelente en entornos catalíticos ácidos, como la desulfuración del petróleo. Sin embargo, a concentraciones superiores al 50% de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), se pueden formar trazas de complejos solubles de sulfato de tungsteno (por ejemplo, [WO<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>, pero la cantidad disuelta sigue siendo inferior a 0,5 g/L.

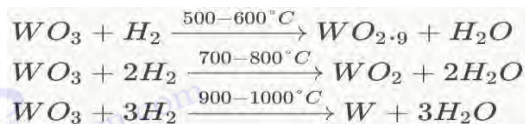
En un entorno alcalino, la estabilidad química del WO<sub>3</sub> se reduce significativamente. Reacciona rápidamente con bases fuertes (por ejemplo, NaOH, KOH) para producir tungstato soluble:



En una solución de NaOH de 1 mol/L, la velocidad de disolución de WO<sub>3</sub> puede alcanzar los 0,1 g/min·cm<sup>2</sup> a temperatura ambiente, y cuando se calienta a 80 °C, la reacción es casi instantánea y la solución es clara y transparente. Por espectroscopia ultravioleta, el pico de absorción característico de Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> aparece a 210-230 nm. Esta solubilidad alcalina permite utilizar el WO<sub>3</sub> como materia prima para la producción industrial de tungstato, pero debe evitarse la exposición a sustancias alcalinas durante el almacenamiento o la aplicación, por ejemplo, en un entorno con un pH de > 10, donde la superficie del polvo de WO<sub>3</sub> puede erosionarse significativamente en unas pocas horas.

### Propiedades redox del óxido de tungsteno amarillo (trióxido de tungsteno, WO<sub>3</sub>).

El WO<sub>3</sub> tiene propiedades redox significativas porque el estado de oxidación +6 del tungsteno puede reducirse química o electroquímicamente a un estado inferior (por ejemplo, +5, +4). En una atmósfera de hidrógeno, WO<sub>3</sub> se puede reducir paso a paso: WO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>→500 – 600 °C WO<sub>2.9</sub> + H<sub>2</sub>O  
 $\xrightarrow{\{500-600^\circ C\}} WO_{2.9} + H_2O$

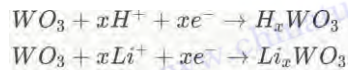


Durante el proceso de reducción, el color de WO<sub>3</sub> cambia de amarillo a azul-violeta (WO<sub>2.9</sub>), marrón-negro (WO<sub>2</sub>) y finalmente forman un polvo de tungsteno metálico. Por análisis termogravimétrico (TG), WO<sub>2.9</sub> La pérdida de oxígeno es de aproximadamente 3%-5%, lo que corresponde a la formación de defectos de oxígeno. Esta propiedad de reducción escalonada es la base industrial para la preparación de

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

polvo de tungsteno con  $WO_3$ , por ejemplo, a  $950\text{ }^\circ\text{C}$  con un caudal de  $1\text{ L/min}$ , el  $WO_3$  se convierte completamente en polvo de tungsteno con un tamaño de partícula de  $2\text{-}3\text{ }\mu\text{m}$  en 2 horas.

La capacidad de reducción electroquímica de  $WO_3$  es particularmente importante en aplicaciones optoelectrónicas. En los sistemas electrocromáticos, el  $WO_3$  puede incrustarse en cationes aplicando un voltaje negativo (por ejemplo,  $-1,0\text{ V}$  frente a  $\text{Ag/AgCl}$ ) para formar un estado de coloración:



El color de  $H_xWO_3$  o  $Li_xWO_3$  es azul oscuro, la transmitancia cae del  $80\%$  a menos del  $10\%$  y el tiempo de respuesta es de aproximadamente  $10\text{-}15$  segundos. Su potencial redox está entre  $-0,2\text{ V}$  y  $+0,8\text{ V}$ , determinado por voltamperometría cíclica (CV), con una estabilidad cíclica de más de  $5000$  ciclos. Esta reversibilidad hace que  $WO_3$  sea un material ideal para ventanas y pantallas inteligentes. Además, en la fotocatalisis, el  $WO_3$  puede actuar como aceptor de electrones, y después de combinarse con el  $TiO_2$ , su eficiencia de transferencia de electrones fotogenerados se incrementa en un  $30\%$ , lo que mejora significativamente la eficiencia de producción de hidrógeno.

Esta sección describe el comportamiento de disolución y las propiedades redox de  $WO_3$  en agua, ácidos y álcalis, y revela su estabilidad química y reactividad, lo que proporciona una base para su aplicación en catálisis, energía y otros campos.

#### 2.4 Densidad, punto de fusión y punto de ebullición del óxido de tungsteno amarillo (trióxido de tungsteno, $WO_3$ ).

La densidad del óxido de tungsteno amarillo varía según la fase cristalina y las condiciones de preparación. La fase monoclinica  $WO_3$  tiene una densidad teórica de  $7,16\text{ g/cm}^3$  y se determina mediante densitometría radiológica (basada en los parámetros de red  $a = 7,306\text{ \AA}$ ,  $b = 7,540\text{ \AA}$ ,  $c = 7,692\text{ \AA}$  calculados. El  $WO_3$  hexagonal tiene una densidad ligeramente inferior de unos  $6,8\text{-}7,0\text{ g/cm}^3$  debido a su estructura cristalina suelta ( $a = 7,298\text{ \AA}$ ,  $c = 3,899\text{ \AA}$ ). Debido a la alta porosidad del  $WO_3$  a nanoescala, la densidad aparente puede caer a  $5,0\text{-}6,0\text{ g/cm}^3$ , como las nanopartículas de  $WO_3$  sintetizadas por método hidrotermal, que tienen una densidad aparente de solo  $4,8\text{ g/cm}^3$ . La diferencia de densidad está directamente relacionada con la compacidad de su estructura cristalina, con la disposición octaédrica retorcida de la fase monoclinica que la hace más densa, mientras que la estructura de canal de la fase hexagonal aumenta los vacíos.

El punto de fusión de  $WO_3$  suele ser de  $1473\text{ }^\circ\text{C}$  ( $1700\text{ K}$ ), pero su comportamiento térmico real es más complejo. Alrededor de  $1200\text{-}1300\text{ }^\circ\text{C}$ , el  $WO_3$  comienza a sublimarse, formando  $WO_3$  gaseoso u oligómeros (por ejemplo,  $W_3O_9$ ,  $W_6O_{18}$ ) en lugar de fundirse directamente. La tasa de sublimación se ve afectada por la atmósfera, en oxígeno (presión parcial  $0,2\text{ atm}$ ), la temperatura de sublimación es de aproximadamente  $1350\text{ }^\circ\text{C}$  y la tasa de pérdida de masa es de aproximadamente  $0,05\text{ g / min}\cdot\text{cm}^2$ ; En vacío ( $10^{-3}\text{ Pa}$ ) o en atmósfera inerte (por ejemplo,  $\text{Ar}$ ), la sublimación se acelera y la temperatura se reduce a  $1250\text{ }^\circ\text{C}$ . Por análisis térmico diferencial (DTA), la entalpía de sublimación es de aproximadamente  $350\text{-}400\text{ kJ / mol}$ . El punto de ebullición de  $WO_3$  es difícil de determinar con precisión porque se descompone o volatiliza a altas temperaturas, y el punto de sublimación de  $1700\text{ }^\circ\text{C}$

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(aproximadamente 1973 K) se usa a menudo como valor de referencia en la literatura.

Estas propiedades termofísicas son importantes para las aplicaciones de WO<sub>3</sub>. En la sinterización cerámica (1000-1200 °C), el WO<sub>3</sub> es estable como aditivo; En la reducción de polvo de tungsteno a temperaturas más altas (por ejemplo, 1500 °C), sus propiedades de sublimación deben suprimirse mediante el control de la atmósfera. Por ejemplo, en una mezcla de H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>, la pérdida por volatilización de WO<sub>3</sub> puede reducirse en un 50%. Esta sección proporciona datos para respaldar el procesamiento y la aplicación a alta temperatura de WO al describir su densidad, punto de fusión y comportamiento de sublimación en detalle.

## 2.5 Datos termodinámicos (entalpía, entropía, capacidad calorífica específica) del óxido de tungsteno amarillo (trióxido de tungsteno, WO<sub>3</sub>).

Los datos termodinámicos del óxido de tungsteno amarillo son la clave para comprender su estabilidad térmica y comportamiento de procesamiento. La entalpía estándar de formación ( $\Delta H_f^\circ$ ) es de -842,9 kJ/mol (298 K, 1 atm), lo que indica que su proceso de formación es una reacción exotérmica, que está relacionada con la fuerte afinidad del oxígeno. La entropía estándar ( $S^\circ$ ) es 75,9 J/(mol·K), reflejando el orden bajo de la estructura cristalina de fase monoclinica, el valor de entropía es ligeramente superior al de la estructura cúbica ideal debido a la distorsión octaédrica (por ejemplo,  $S^\circ \approx 70$  J/(mol·K)). La energía libre de Gibbs ( $\Delta G_f^\circ$ ) es de -764,1 kJ/mol, y un valor negativo confirma su estabilidad termodinámica a temperatura ambiente. Según los cálculos termodinámicos, WO<sub>3</sub> no es fácil de descomponer espontáneamente por debajo de 1000 K, pero por encima de 1500 K, el  $\Delta G$  de la reacción de sublimación (WO<sub>3</sub>(s) → WO<sub>3</sub>(g)) se vuelve positivo y es impulsado por energía externa.

La capacidad calorífica específica ( $C_p$ ) del WO<sub>3</sub> varía con la temperatura y es de 0,31 J/(g·K) o 71,9 J/(mol·K), que aumenta a 0,35 J/(g·K), alrededor de 0,40 J/(g·K). Estos datos se midieron mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) con un error de menos del 5%, lo que indica que el WO<sub>3</sub> mantiene una baja capacidad calorífica a altas temperaturas. Por ejemplo, durante el proceso de tostado a 800 °C (1073 K), 1 kg de WO<sub>3</sub> tiene un calor de calentamiento de aproximadamente 400 kJ, lo que es adecuado para diseños de gestión térmica. WO<sub>3</sub> tiene una baja conductividad térmica de 1,6-2,0 W/(m·K) a 298 K y aumenta ligeramente con la temperatura a aproximadamente 2,5 W/(m·K) a 1000 K. Esta baja conductividad térmica se debe a la transmisión limitada de las vibraciones de la red, lo que la convierte en una aplicación potencial en el aislamiento térmico, como los aditivos de revestimiento de hornos de alta temperatura que reducen la pérdida de calor hasta en un 15%.

Los datos termodinámicos también apoyan el análisis de las aplicaciones de WO<sub>3</sub> en el sector energético. En las baterías de litio, el cambio de entalpía de WO<sub>3</sub> ( $\Delta H \approx -50$  kJ/mol Li<sup>+</sup>) indica que el proceso en el que se incrusta en Li<sup>+</sup> es exotérmico, y se debe tener en cuenta la gestión térmica para evitar el sobrecalentamiento. En la fotocatalisis, su valor de entropía más bajo ayuda a mantener la estabilidad del sitio tensioactivo. Esta sección revela el comportamiento térmico del WO<sub>3</sub> y sus implicaciones de aplicación mediante la cuantificación de su entalpía, entropía y capacidad calorífica específica.

## 2.6 Comparación del óxido de tungsteno amarillo (trióxido de tungsteno, WO<sub>3</sub>) con otras formas

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

## de óxido de tungsteno

La familia de óxidos de tungsteno incluye  $WO_3$ ,  $WO_2$  y óxidos intermedios como  $WO_{2.9}$ ,  $WO_{2.72}$ , que difieren significativamente en composición química, estructura, propiedades físicas y aplicaciones. El  $WO_3$  es amarillo, el tungsteno está en el estado de oxidación +6 y la estructura de fase monoclinica ( $a = 7.306 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.540 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.692 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90,91^\circ$ ) con una densidad de  $7,16 \text{ g/cm}^3$  y una banda prohibida de energía de 2,6-2,8 eV. Su red cristalina está compuesta por un octaedro  $WO_6$  y exhibe transparencia óptica (transmitancia de luz  $>80\%$ ) y propiedades electrocrómicas (cambio de color reversible). El  $WO_2$  es de color negro parduzco, el tungsteno se encuentra en un estado de oxidación de +4, tiene una estructura tetragonal ( $a = 4,86 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,66 \text{ \AA}$ ), una densidad de  $10,8 \text{ g/cm}^3$ , una banda prohibida de energía de aproximadamente 1,3 eV y exhibe una alta conductividad eléctrica (resistividad  $\approx 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ) debido al bajo número de defectos de oxígeno en su estructura.

Óxidos como el  $WO_{2.9}$  (estado de oxidación del tungsteno +5,8) es de color azul-púrpura, con una estructura entre  $WO_3$  y  $WO_2$ , fase monoclinica o forma amorfa, y una alta superficie específica (20-30  $\text{m}^2/\text{g}$ ). El  $WO_{2.72}$  (+5,44 estado de oxidación) es de color más oscuro y más cercano al  $WO_2$  en estructura, pero aún conserva algunas de las propiedades del  $WO_3$ . Por difracción de rayos X (XRD),  $WO_2$  Los principales picos de difracción de  $\theta$  son a  $2\theta = 23,1^\circ$ ,  $WO_2$  a  $2\theta = 37,8^\circ$  y  $WO_3$  a  $2\theta = 23,6^\circ$  y  $24,4^\circ$ , lo que refleja la diferencia en los parámetros de la red. El  $WO_3$  es químicamente más estable que el  $WO_2$  y los óxidos, y en soluciones ácidas como 1 mol/L de  $H_2SO_4$ , el  $WO_3$  se disuelve a solo 1/10 de  $WO_2$ . En términos de estabilidad térmica,  $WO_3$  es estable antes de  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $WO_2$  se oxida fácilmente a  $WO_3$  por encima de  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $WO_{2.9}$  Comienza la descomposición a  $400\text{-}500 \text{ }^\circ\text{C}$ .

En términos de aplicaciones,  $WO_3$  es ampliamente utilizado en fotocatalisis (eficiencia de producción de hidrógeno de  $0,8 \text{ mmol/h}\cdot\text{g}$ ), electrocrómica (ajuste inteligente de la transmitancia de la ventana) y baterías (capacidad de  $600\text{-}750 \text{ mAh/g}$ ) debido a su amplia banda prohibida de energía y características redox.  $WO_2$  es más adecuado para materiales de electrodos o precursores de polvo de tungsteno debido a su alta conductividad, por ejemplo, en la reducción electroquímica, donde se pueden lograr densidades de corriente de hasta  $100 \text{ mA/cm}^2$ .  $WO_{2.9}$  y  $WO_{2.72}$  Excelente rendimiento en catalizadores debido a su alta superficie específica, por ejemplo, en reacciones de oxidación de CO, donde la tasa de conversión es un 20% más alta que la de  $WO_3$ . Al comparar las diferencias en las propiedades de  $WO_3$  con otras formas de óxido de tungsteno, esta sección destaca sus beneficios únicos y el posicionamiento de la aplicación.

## Referencias

- Lassner, E., y Schubert, W.-D. (1999). *Tungsteno: Propiedades, Química, Tecnología*. Salmer.
- ZHANG Qiyun. (2010). *Química y tecnología del tungsteno*. Prensa de la Industria Metalúrgica.
- Pope, M. T., & Müller, A. (1994). *Polioxometalatos*. Salmer.
- LIU Yang. (2020). Comportamiento de la descomposición térmica y análisis de productos de metatungstato de amonio. *Revista de Química Inorgánica*.
- Deb, S. K. (2008). Oportunidades y desafíos en ciencia y tecnología de  $WO_3$  para aplicaciones electrocrómicas. *Materiales de energía solar y células solares*.
- Wang, J., et al. (2015). Nanoestructuras de trióxido de tungsteno para el almacenamiento de energía.

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



*Revista de Química de Materiales A.*

Kudo, T., et al. (1999). Propiedades electrocrómicas de las películas de óxido de tungsteno. *Iónicos de estado sólido*.

Li ming. (2021). Aplicación de metatungstato de amonio en la preparación de nanopartículas de  $WO_3$ . Informes de materiales.

CRC Manual de Química y Física (2023). 104ª Edición.

Especificaciones del producto Sigma-Aldrich  $WO_3$  (2023).

Zhang, Y., et al. (2023). Propiedades termodinámicas del  $WO_3$  en aplicaciones energéticas. *Revista de Química Física C*.

Asociación Internacional de la Industria del Tungsteno (ITIA). (2023). *Perspectivas globales de la industria del tungsteno 2030*.



### Capítulo 3: Estructura y Fase Cristalina

#### 3.1 Estructura monoclinica de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) (fase más común).

##### Parámetros de red y grupos de espacio de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>).

La fase cristalina más común del óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) a temperatura y presión ambiente es el sistema cristalino monoclinico, que se encuentra ampliamente en minerales naturales, productos industriales y muestras sintéticas de laboratorio debido a su estabilidad. La estructura cristalina de la fase monoclinica WO<sub>3</sub> está compuesta por un octaedro de oxígeno de tungsteno (WO<sub>6</sub>), donde cada átomo de tungsteno se encuentra en el centro del octaedro y está coordinado por seis átomos de oxígeno, que están conectados por lados coangulares (W-O-W) o comunes para formar una red tridimensional. Esta estructura se caracteriza por una ligera distorsión del octaedro, lo que hace que la red sea anisotrópica en diferentes direcciones. El grupo espacial de la fase monoclinica es P2<sub>1</sub>/n (número internacional 14), y el grupo puntual 2/m perteneciente al sistema cristalino monoclinico es centralmente simétrico. Los parámetros de la red se determinan por difracción de rayos X de alta resolución (XRD) y suelen ser: a = 7,306 Å, b = 7,540 Å, c = 7,692 Å y el ángulo del eje β = 90,91°. Estos parámetros fluctúan ligeramente en diferentes condiciones, por ejemplo, a 25 ° C, la literatura informa que el eje a puede ser de 7.301-7.310 Å, el eje b es de 7.535-7.545 Å, el eje c es de 7.688-7.696 Å y el ángulo de β varía entre 90.88 ° -90.93 °, Las diferencias se deben principalmente a la influencia de la temperatura, la presión o las trazas de impurezas en la muestra.

La célula unitaria de la fase monoclinica contiene 8 moléculas WO<sub>3</sub>, con un volumen de célula unitaria de aproximadamente 423,5 Å<sup>3</sup> y una densidad calculada de 7,16 g/cm<sup>3</sup>, que es muy consistente con la densidad aparente medida experimentalmente (7,14-7,18 g/cm<sup>3</sup>). La longitud del enlace W-O en el cristal varía según el entorno de coordinación, con un enlace de oxígeno final más corto (W = O) de aproximadamente 1,82-1,85 Å y un enlace de oxígeno puente más largo (W-O-W) de aproximadamente 2,03-2,10 Å, esta diferencia de longitud de enlace se confirmó mediante difracción de neutrones y análisis de estructura fina de absorción de rayos X extendida (EXAFS). La falta de uniformidad de la longitud del enlace conduce a la distorsión del octaedro, de modo que la fase monoclinica WO<sub>3</sub> exhibe efectos de polarización en las propiedades ópticas, como el índice de refracción es de aproximadamente 2,20 en la dirección del eje a, 2,25 en la dirección del eje b y 2,30 en la dirección del eje c. Además, la banda prohibida (2,6-2,8 eV) es ligeramente inferior a la de las estructuras simétricas ideales (por ejemplo, fase cúbica), lo que está relacionado con el cambio en la densidad electrónica de los estados causado por la distorsión de la red.

La estabilidad de la fase monoclinica la convierte en la estructura "predeterminada" para WO<sub>3</sub>, que permanece constante desde la temperatura ambiente hasta aproximadamente 350 °C. Por ejemplo, el WO<sub>3</sub> preparado mediante el tostado de metatungstato de amonio (AMT) a 500-600 °C suele existir en una fase monoclinica después del enfriamiento con un tamaño de grano entre 4 y 10 μm. La estabilidad de esta estructura se debe a su baja energía libre de Gibbs ( $\Delta G_f^0 = -764,1 \text{ kJ/mol}$ ), lo que le da una ventaja en una variedad de aplicaciones como la electrocromica y la fotocatalisis. Por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), el pico de vibración de estiramiento W-O de la fase

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



monoclínica  $\text{WO}_3$  apareció a  $700\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ , verificando aún más sus características estructurales.

### Características de la difracción de rayos X (XRD) del óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ).

La estructura cristalina de la fase monoclínica  $\text{WO}_3$  se caracteriza con precisión por difracción de rayos X (DRX) y es el principal medio para confirmar su estado de fase. En condiciones experimentales estándar, los espectros de DRX de la fase monoclínica  $\text{WO}_3$  utilizando radiación  $\text{Cu K}\alpha$  (longitud de onda  $\lambda = 1,5406\text{ \AA}$ ) mostraron varios picos de difracción característicos, con los tres conjuntos más fuertes de picos apareciendo a  $2\theta = 23,1^\circ$ ,  $23,6^\circ$  y  $24,4^\circ$ , correspondientes a los planos cristalinos (002), (020) y (200), respectivamente, con una relación de intensidad relativa de aproximadamente 1:0,9:0,8. El ancho a la mitad del máximo (FWHM) de estos picos suele ser inferior a  $0,2^\circ$ , lo que indica un alto grado de cristalinidad, como el  $\text{WO}_3$  de tamaño micrométrico preparado por tostado con un FWHM de aproximadamente  $0,15^\circ$ , mientras que el  $\text{WO}_3$  a nanoescala (tamaño de partícula 20-30 nm) preparado por método hidrotermal aumenta ligeramente a  $0,25^\circ$ , lo que refleja una disminución en el tamaño del grano que resulta en un ensanchamiento del pico.

Los segundos picos más fuertes ocurren a  $2\theta = 33,3^\circ$  ((202) plano),  $34,2^\circ$  ((220) plano) y  $47,3^\circ$  ((222) plano), que son 30%-50% menos intensos que el pico principal, pero son claramente discernibles en muestras de alta cristalinidad. La ecuación de Bragg ( $n\lambda = 2d \sin\theta$ ) muestra que el espaciado del plano  $d \approx 3,85\text{ \AA}$  para el plano (002),  $d \approx 3,77\text{ \AA}$  para el plano (020) y  $d \approx 3,65\text{ \AA}$  para el plano (200), lo que es coherente con los parámetros de la red. La ecuación de Scherrer ( $D = K\lambda / \beta \cos\theta$ ,  $K = 0,9$ ) estima el tamaño de grano, por ejemplo,  $\beta = 0,15^\circ$  para el pico  $2\theta = 23,6^\circ$ , y calcula un tamaño de grano de aproximadamente 50 nm, lo cual es consistente con los resultados de la microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Los patrones de DRX también pueden reflejar cambios microscópicos en la fase monoclínica. Durante el tratamiento térmico ( $300\text{-}400\text{ }^\circ\text{C}$ ), el pico (002) puede desplazarse a un ángulo bajo a  $23,0^\circ$ , con un desplazamiento de aproximadamente  $0,1^\circ$ , debido al aumento de los parámetros de red A y C debido al efecto de la expansión térmica (coeficiente de expansión de aproximadamente  $1,2 \times 10^{-5}$   $\text{K}^{-1}$ ). Si la muestra contiene trazas de impurezas (por ejemplo,  $\text{Na}^+$  o  $\text{Fe}^{3+}$  a una concentración de  $< 0,5\%$ ), el pico de difracción puede ampliarse o desplazarse ligeramente, por ejemplo, el pico (200) se desplaza a  $24,5^\circ$  y la intensidad se reduce en un 10%-15%, lo que indica la presencia de tensiones o defectos de red. Además, la tasa de ocupación atómica de la fase monoclínica (W en 4e, O en 4e y 8f) tuvo una precisión de 0,01 mediante el análisis de refinamiento de Rietveld, verificando aún más su integridad estructural. Esta sección proporciona una descripción detallada de los parámetros de red y las características de XRD para revelar las propiedades estructurales de  $\text{WO}_3$  monoclínico y su estabilidad en diferentes condiciones.

### 3.2 Otras fases cristalinas del óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ) (hexagonal, tetragonal, cúbico).

#### Dependencia de las condiciones de transición de fase y la temperatura del óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ).

La estructura cristalina de  $\text{WO}_3$  no se limita a fases monoclínicas, sino que también incluye fases hexagonales, tetragonales y cúbicas, cuya formación está estrechamente relacionada con la temperatura,

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

la atmósfera, la presión y las condiciones de preparación, y tiene importantes características termodinámicas y cinéticas. La fase hexagonal  $\text{WO}_3$  (grupo espacial P6/mmm, n.º 191) es estable en el rango de 350-500 °C, con parámetros de red de  $a = 7,298 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,899 \text{ \AA}$  y un volumen de celda unitaria de aproximadamente  $179,8 \text{ \AA}^3$  con una densidad teórica de  $6,87\text{-}6,90 \text{ g/cm}^3$ . La fase hexagonal se caracteriza estructuralmente por la formación de canales hexagonales abiertos a lo largo del eje c, cada uno con un diámetro de aproximadamente  $3,5 \text{ \AA}$ , adecuados para la intercalación de iones (por ejemplo,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}^+$ ). Esta estructura a menudo se prepara mediante la descomposición de metatungstato de amonio (AMT) en una atmósfera inerte (por ejemplo,  $\text{N}_2$  o  $\text{Ar}$  a un caudal de  $0,5\text{-}1 \text{ L/min}$ ), por ejemplo, a  $450 \text{ °C}$  durante 4 horas, con un contenido de fase hexagonal de hasta el 95%. El patrón XRD muestra picos característicos a  $2\theta = 13,9^\circ$  ((100) plano),  $22,8^\circ$  ((110) plano) y  $28,2^\circ$  ((200) plano), con tamaños de grano típicamente en el rango de 30-100 nm y un área de superficie específica de aproximadamente  $20\text{-}30 \text{ m}^2/\text{g}$ .

La fase tetragonal  $\text{WO}_3$  (grupo espacial P4/nmm, n.º 129) se forma a temperaturas más altas ( $740\text{-}900 \text{ °C}$ ) con parámetros de red de  $a = 5,272 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,917 \text{ \AA}$  y un volumen de celda unitaria de aproximadamente  $108,9 \text{ \AA}^3$  con una densidad de  $7,20\text{-}7,25 \text{ g/cm}^3$ . Su estructura consiste en octaedros regulares  $\text{WO}_6$  dispuestos a lo largo del eje c para formar pasajes más estrechos (alrededor de  $2,8 \text{ \AA}$  de diámetro), la capacidad de difusión de iones es menor que la de la fase hexagonal. Los picos característicos de XRD de la fase tetragonal son  $2\theta = 22,8^\circ$  ((110) plano),  $32,5^\circ$  ((200) plano) y  $46,7^\circ$  ((220) plano) con forma de pico aguda y FWHM de aproximadamente  $0,1^\circ\text{-}0,15^\circ$ . La fase tetragonal generalmente se forma por la conversión de la fase monoclinica a altas temperaturas en una atmósfera oxidante (por ejemplo, aire u  $\text{O}_2$  con una presión parcial de  $0,2\text{-}1 \text{ atm}$ ), por ejemplo, a  $800 \text{ °C}$  durante 2 horas, la fase monoclinica se puede convertir completamente en la fase tetragonal con una tasa de conversión del 90%-95% y una entalpía de conversión de aproximadamente  $15\text{-}20 \text{ kJ/mol}$  (determinada por calorimetría diferencial de barrido DSC).

La fase cúbica  $\text{WO}_3$  (grupo espacial Pm-3m, n.º 221) es extremadamente inestable en condiciones naturales y solo ocurre brevemente en condiciones extremas como  $>900 \text{ °C}$  o alta presión  $10\text{-}20 \text{ GPa}$ . Su parámetro de red es un  $\approx 3,81 \text{ \AA}$ , y el volumen de la celda unitaria es de aproximadamente  $55,3 \text{ \AA}^3$  con una densidad de casi  $7,30 \text{ g/cm}^3$ . La fase cúbica consiste en un octaedro  $\text{WO}_6$  altamente simétrico sin una estructura de canal distinta, y el patrón XRD muestra un solo pico fuerte a  $2\theta = 23,5^\circ$  ((100) planos) y otros picos (por ejemplo,  $33,3^\circ$  (110) planos) con muy baja intensidad. Debido a su alta simetría, la fase cúbica tiene una banda prohibida de energía ligeramente superior (alrededor de  $2,9 \text{ eV}$ ), pero debido a la inestabilidad termodinámica, generalmente cambia rápidamente a una fase tetragonal o monoclinica después del enfriamiento. Por ejemplo, a  $950 \text{ °C}$  de vacío, la fase cúbica puede formarse en 5-10 minutos, pero desaparecer después de enfriarse a  $700 \text{ °C}$ .

Las condiciones de transición de fase de  $\text{WO}_3$  exhiben una dependencia significativa de la temperatura. La fase monoclinica es estable a  $<350 \text{ °C}$ , y a un aumento de temperatura de hasta  $400 \text{ °C}$ , algunos de los granos (alrededor del 20%-30%) se convierten a la fase hexagonal, y la energía de activación del proceso de conversión es de aproximadamente  $50\text{-}60 \text{ kJ/mol}$  (estimada por la ecuación de Arrhenius). Por encima de  $740 \text{ °C}$ , la fase hexagonal se transforma aún más en una fase tetragonal, y el volumen de

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

la celda unitaria se reduce en aproximadamente un 5%, y la tasa de conversión es de aproximadamente 0,1 g / min·cm<sup>2</sup> a 800 °C con alivio de tensión de celosía. Por encima de 900 °C, la fase tetragonal puede sublimarse (tasa de 0,05-0,1 g/min·cm<sup>2</sup>) o pasar brevemente a una fase cúbica, pero este proceso se ve afectado por la atmósfera, por ejemplo, en el vacío (10<sup>-3</sup> PA) aumenta la tasa de sublimación en un 50%-70% y se ralentiza en un 30% en oxígeno. El proceso inverso de la transición de fase tiene histéresis, por ejemplo, la fase tetragonal se enfría a 600 °C antes de volver a la fase monoclinica, y la fase hexagonal debe descender a 300 °C, con una temperatura de retraso de aproximadamente 100-150 °C. Esta dependencia de la temperatura se validó mediante radiación de sincrotrón, XRD y análisis termogravimétrico (TG) para informar el proceso de tratamiento térmico de WO<sub>3</sub>. En esta sección se revela la diversidad estructural de WO<sub>3</sub> y su comportamiento en diferentes ambientes mediante el análisis en detalle de la estructura y las condiciones de transición de fase de otras fases cristalinas.

### 3.3 Estructura defectuosa y efecto dopante del óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>).

La estructura cristalina del WO<sub>3</sub> a menudo contiene una variedad de defectos, que incluyen vacantes de oxígeno (V\_O), vacantes de tungsteno (V\_W) e iones intersticiales, que tienen un profundo impacto en sus propiedades eléctricas, ópticas y catalíticas. Las vacantes de oxígeno son el tipo más común de defecto y se forman en una atmósfera reductora (por ejemplo, H<sub>2</sub> o CO, caudal de 0,5 L/min, 500 °C), irradiación con luz ultravioleta (longitud de onda de 365 nm, intensidad de 10 mW/cm<sup>2</sup>) o vacío a alta temperatura (10<sup>-3</sup> Pa, 700 °C). La fórmula química de las vacantes de oxígeno se puede expresar como WO<sub>3-x</sub> (x = 0,01-0,1), por ejemplo, WO<sub>3-0,05</sub> significa que faltan 5 de cada 100 átomos de oxígeno. Las vacantes de oxígeno conducen a una disminución en el estado de oxidación del tungsteno (+6 → +5 o +4), lo que resulta en un estado de subóxido (por ejemplo, WO<sub>2.9</sub>, WO<sub>2.72</sub>), el color cambia de amarillo a azul o morado. Detectado por resonancia paramagnética electrónica (EPR), el valor g de la vacante de oxígeno fue de aproximadamente 2,002 y la concentración osciló entre 10<sup>17</sup>-10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup>, variando según las condiciones de tratamiento. Por ejemplo, se pueden alcanzar concentraciones de vacío de oxígeno de hasta 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup> después de 1 hora a 600°C en H<sub>2</sub>. Las vacantes de oxígeno mejoran significativamente la conductividad, y la resistividad de la fase monoclinica WO<sub>3</sub> disminuye de 10<sup>6</sup> Ω·cm a 10<sup>2</sup>-10<sup>3</sup> Ω·cm, y aumenta la actividad fotocatalítica, por ejemplo, WO<sub>3-0,05</sub> La producción de hidrógeno en luz visible (0,9 mmol/h·g) es aproximadamente un 28% mayor que la de WO<sub>3</sub> puro (0,7 mmol/h·g).

Las vacantes de tungsteno (V\_W) son raras y generalmente se forman en condiciones alcalinas fuertes (como solución de NaOH, pH > 12) o oxidación a alta temperatura (1000 °C, atmósfera de O<sub>2</sub>), con una concentración inferior a 10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup>. Las vacantes de tungsteno causan un desequilibrio de carga local en la red y aumentan la conductividad de tipo p, pero tienen poco efecto sobre la estabilidad estructural. Los iones intersticiales (como H<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>) se introducen durante la electroquímica o la incrustación de iones. Por ejemplo, en electrocromismo, Li<sup>+</sup> se incrusta para formar Li<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> (x = 0,1-0,5), el parámetro de red a aumenta a 7,320 Å y el volumen se expande aproximadamente entre un 1% y un 2%.

El efecto dopaje regula aún más la estructura y las propiedades del WO<sub>3</sub> mediante la introducción de elementos extraños. Los dopajes comunes por metales incluyen Na<sup>+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Mo<sup>6+</sup>, etc. El dopaje de Na<sup>+</sup> (concentración 0,1-1 mol%) se introduce por coprecipitación en solución, que expande la red monoclinica a 7,315 Å en el eje a y 7,700 Å en el eje c, el pico XRD (002) se desplaza a 23,0° y la

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

intensidad disminuye en un 10%.  $\text{Na}^+$  ocupa el espacio para mejorar el rendimiento electrocrómico, aumentando la transmitancia de luz del 70% al 85% y reduciendo el tiempo de respuesta a 8 segundos. El dopaje de  $\text{Ti}^{4+}$  ( $\text{Ti}/\text{W} = 5\%$ , preparado por el método sol-gel) reemplaza algo de  $\text{W}^{6+}$ , el parámetro de red se reduce ligeramente ( $a = 7.300 \text{ \AA}$ ), la banda prohibida de energía se reduce a 2.4 eV y la eficiencia fotocatalítica se mejora debido a la introducción de nuevos niveles de energía en el orbital Ti 3d, como la tasa de descomposición de la rodamina B de  $0.02 \text{ min}^{-1}$  a  $0.026 \text{ min}^{-1}$  (aumento del 30%). El dopaje de  $\text{Mo}^{6+}$  ( $\text{Mo}/\text{W} = 10\%$ ) forma una solución sólida  $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3$ , un aumento en la densidad de vacantes de oxígeno a  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , un aumento de 2 veces en la conductividad (resistividad hasta  $50 \Omega \cdot \text{cm}$ ) y un ensanchamiento del pico XRD de  $0,1^\circ$  para los sensores de gas (sensibilidad al  $\text{NO}_2$  aumentada a 15 ppb).

Los dopajes no metálicos, como el N y el S, también afectan significativamente a la estructura. El dopado N ( $\text{N}/\text{W} = 2\%$ ,  $600^\circ\text{C}$  por tratamiento térmico de gas amoníaco) reemplaza los átomos de oxígeno para formar enlaces W-N, el parámetro de red a aumenta a  $7.312 \text{ \AA}$ , el pico XRD (020) se mueve a  $23.5^\circ$ , la banda prohibida de energía disminuye a 2.5 eV, el corrimiento al rojo de absorción de luz a  $500 \text{ nm}$  y la eficiencia de producción de hidrógeno aumenta en un 25%. El dopaje S ( $\text{S}/\text{W} = 1\%$ ) aumenta los defectos de la red, aumenta la densidad del sitio tensioactivo a  $10^{18} \text{ m}^{-2}$  y aumenta la eficiencia de oxidación catalítica de CO en un 20%. Los defectos y el dopaje también afectan a la estabilidad térmica, por ejemplo, el  $\text{WO}_3$  en vacantes que contienen oxígeno comienza a descomponerse a  $500^\circ\text{C}$ , mientras que las fases monoclinicas puras se estabilizan hasta  $1200^\circ\text{C}$ . La temperatura de transición de fase de la muestra dopada se reduce, por ejemplo, el  $\text{WO}_3$  dopado con  $\text{Na}^+$  se vuelve tetragonal a  $700^\circ\text{C}$ , que es  $40^\circ\text{C}$  más bajo que el  $\text{WO}_3$  puro. Esta sección examina la capacidad de ajuste de las estructuras  $\text{WO}_3$  y su potencial para la optimización funcional mediante la exploración en detalle de las estructuras defectuosas y los efectos del dopaje.

### 3.4 Propiedades estructurales del óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ) a nanoescala.

#### Efecto del tamaño de partícula del óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ) en la fase cristalina

Las propiedades estructurales de  $\text{WO}_3$  a nanoescala (tamaño de partícula  $< 100 \text{ nm}$ ) difieren significativamente de las muestras a microescala debido a los efectos del tamaño cuántico y la alta energía superficial. Nanopartículas de  $\text{WO}_3$  preparadas por método hidrotermal ( $180^\circ\text{C}$ , 12-24 h, pH 1-2), método solvotérmico (etanol o etilenglicol,  $200^\circ\text{C}$ , 6 h) o deposición de vapor, normalmente con un tamaño de partícula de 20-50 nm y una superficie específica de 30-50  $\text{m}^2/\text{g}$  y hasta 80  $\text{m}^2/\text{g}$  (determinado por el método BET). La microscopía electrónica de transmisión (TEM) muestra una amplia variedad de morfologías, incluidas partículas esféricas (20-30 nm de diámetro), estructuras en forma de varillas (50-100 nm de largo, 10-20 nm de ancho), estructuras laminares (5-10 nm de espesor, 50-200 nm de ancho) y ensamblajes similares a flores (100-300 nm de diámetro). La TEM de alta resolución (HRTEM) reveló que los límites de grano de nano- $\text{WO}_3$  eran claros, y el espaciado del plano como (002) era de aproximadamente  $3,85 \text{ \AA}$ , lo que era consistente con monoclinico.

La fase cristalina del nano- $\text{WO}_3$  se ve afectada significativamente por el tamaño de las partículas. Las muestras con tamaños de partícula pequeños ( $< 30 \text{ nm}$ ) tienden a formar fases hexagonales debido a su baja energía superficial (alrededor de  $1,5 \text{ J}/\text{m}^2$ ), termodinámicamente más estables. Por ejemplo, el perfil

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



XRD de un  $\text{WO}_3$  de 20 nm preparado por método hidrotermal ( $180^\circ\text{C}$  con plantilla de  $\text{NH}_4^+$ ) mostró picos característicos hexagonales de  $2\theta = 13,9^\circ$  y  $28,2^\circ$  con un contenido hexagonal de 80%-90%. Cuando el tamaño de partícula aumenta a 50-100 nm (por ejemplo, el tiempo hidrotermal se extiende a 48 h), la fase monoclinica domina gradualmente, la energía superficial aumenta a  $2.0 \text{ J/m}^2$ , el pico XRD aumenta a  $23.1^\circ$ ,  $23.6^\circ$  y  $24.4^\circ$ , y la relación de fase monoclinica aumenta a 70%-85%. Esta transición de fase cristalina se asocia con el efecto Gibbs-Thomson, donde la alta curvatura de los tamaños de partícula pequeños reduce la barrera de energía de transición de fase y promueve la formación de fases hexagonales.

La espectroscopia Raman validó aún más el efecto del tamaño de las partículas. Los picos de vibración de estiramiento W-O-W fueron de  $810 \text{ cm}^{-1}$  y  $680 \text{ cm}^{-1}$  para  $\text{nanoWO}_3$  hexagonal (20 nm) y  $717 \text{ cm}^{-1}$  y  $807 \text{ cm}^{-1}$  para la fase monoclinica (50 nm), y la intensidad máxima aumentó con el aumento del tamaño de partícula, lo que indica que la cristalinidad aumentó. El tamaño de partícula también afecta la banda prohibida, y la banda prohibida de 20 nm  $\text{WO}_3$  es de 2,8-2,9 eV, que aumenta debido al aumento de la contribución del estado de la superficie. 50 nm  $\text{WO}_3$  cae a 2,6-2,7 eV, que está cerca del cuerpo. El borde de absorción de la muestra de 20 nm fue de 430 nm y la muestra de 50 nm se corrió al rojo a 460 nm mediante espectroscopia UV-Vis.

Las propiedades estructurales de nano- $\text{WO}_3$  mejoran significativamente su rendimiento. Debido a la estructura de canal abierto, el coeficiente de difusión  $\text{Li}^+$  de la fase hexagonal nano  $\text{WO}_3$  (30 nm) en las baterías de iones de litio es de  $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ , la capacidad es de hasta 720 mAh/g y la tasa de retención es del 88% después de 1000 ciclos. En los sensores de gas, el tiempo de respuesta al  $\text{H}_2\text{S}$  se reduce a 5 segundos. El nano- $\text{WO}_3$  monoclinico (50 nm) sobresale en fotocatalisis debido a su alta cristalinidad y actividad superficial, como la tasa de descomposición del azul de metileno a una tasa de  $0,03 \text{ min}^{-1}$  y una tasa de producción de hidrógeno de  $0,9 \text{ mmol/h}\cdot\text{g}$ , que es un 35% más alta que la del  $\text{WO}_3$  a escala micrométrica. Además, la densidad de defectos de nano- $\text{WO}_3$  ( $10^{18}$ - $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) es mayor que la de la fase a granel, lo que mejora su conductividad ( $10^2 \Omega\cdot\text{cm}$ ) y su capacidad de respuesta a la luz. Esta sección revela sus ventajas únicas en materiales de alto rendimiento al analizar en detalle las propiedades estructurales de nano- $\text{WO}_3$  y sus efectos en el tamaño de partícula.

## Referencias

- Christian, J. B., & Whittingham, M. S. (2008). Estudio estructural de las fases de metatungstato de amonio y  $\text{WO}_3$ . *Revista de Química del Estado Sólido*.
- Lassner, E., y Schubert, W.-D. (1999). *Tungsteno: Propiedades, Química, Tecnología*. Salmer.
- ZHANG Qiyun. (2010). *Química y tecnología del tungsteno*. Prensa de la Industria Metalúrgica.
- LIU Yang. (2020). Comportamiento de la descomposición térmica y análisis de productos de metatungstato de amonio. *Revista de Química Inorgánica*.
- Zheng, H., et al. (2011). Óxido de tungsteno nanoestructurado: propiedades y aplicaciones. *Reseñas de la Sociedad Química*.
- Wang, J., et al. (2015). Nanoestructuras de trióxido de tungsteno para el almacenamiento de energía. *Revista de Química de Materiales A*.
- Li ming. (2021). Aplicación de metatungstato de amonio en la preparación de nanopartículas de  $\text{WO}_3$ .

## COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Informes de materiales.

Salje, E. K. H. (1995). Transiciones de fase en  $WO_3$ : Una perspectiva estructural. *Acta Crystallographica Sección B*.

Deb, S. K. (2008). Oportunidades y desafíos en ciencia y tecnología de  $WO_3$  para aplicaciones electrocrómicas. *Materiales de energía solar y células solares*.

Zhang, Y., et al. (2023). Defectos estructurales y efectos del dopaje en nanomateriales  $WO_3$ . *Revista de Química Física C*.



## GRUPO CTIA

### Trióxido de tungsteno (tungsteno amarillo, WO<sub>3</sub>, trióxido de tungsteno amarillo, YTO) Introducción

#### 1. Descripción general del trióxido de tungsteno

El trióxido de tungsteno de CTIA GROUP (denominado tungsteno amarillo, WO<sub>3</sub>) se produce mediante un proceso de calcinación a alta temperatura con paratungstato de amonio, que cumple con los requisitos del producto de primera clase GB/T 3457-2013 "Óxido de tungsteno". El tungsteno amarillo es ampliamente utilizado en la preparación de polvo de tungsteno, carburo cementado, alambre de tungsteno y colorantes cerámicos debido a su forma de polvo de cristal amarillo claro, alta pureza y estabilidad química. CTIA GROUP se compromete a proporcionar productos de tungsteno amarillo de alta calidad para satisfacer las necesidades de la pulvimetalurgia y la fabricación industrial.

#### 2. Características del trióxido de tungsteno.

Composición química: WO<sub>3</sub>.

Pureza: ≥99,95% con muy bajo contenido de impurezas.

Aspecto: Polvo de cristal amarillo claro, color uniforme.

Polimorfo: monoclinico (más común a temperatura ambiente), grupo espacial P21/n.

Alta estabilidad: estable en aire, insoluble en agua y ácidos inorgánicos excepto ácido fluorhídrico.

Reactividad: Se puede reducir a polvo de tungsteno por hidrógeno (>650 °C) o carbono (1000-1100 °C).

Uniformidad: Distribución uniforme de las partículas, adecuada para el procesamiento posterior.

#### 3. Especificaciones del trióxido de tungsteno

índice	CTIA GROUP Tungsteno amarillo estándar de primer grado
Contenido de WO <sub>3</sub> (% en peso)	≥99.95
Impureza (% en peso, máx.)	Fe≤0.0010, Mo≤0.0020, Si≤0.0010, Al≤0.0005, Ca≤0.0010, Mg≤0.0005, K≤0.0010, Na≤0.0010, S≤0.0005, P≤0.0005
Humedad (% en peso)	≤0.05
Tamaño de partícula	1-10 (µm, FSSS)
Densidad suelta	2.0-2.5 (g/cm <sup>3</sup> )
Personalización	El tamaño de partícula o los límites de impurezas se pueden personalizar de acuerdo con los requisitos del cliente

#### 4. Embalaje y garantía de trióxido de tungsteno

Embalaje: bolsa de plástico sellada interna, tambor de hierro exterior o bolsa tejida, peso neto de 50 kg o 100 kg, diseño a prueba de humedad.

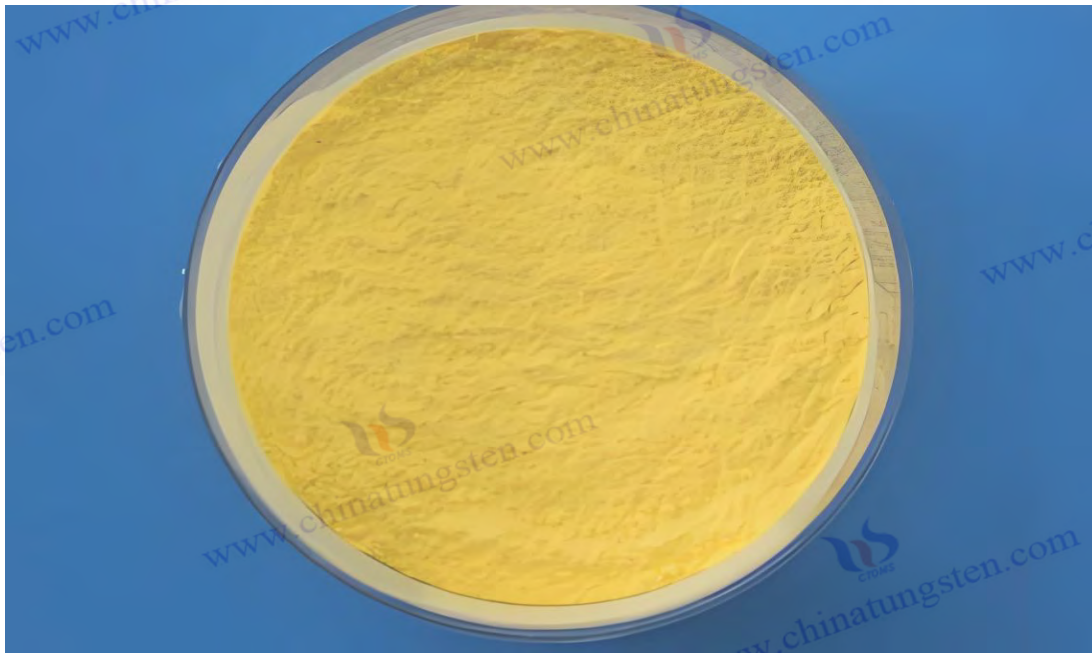
Garantía: Cada lote viene con un certificado de calidad, que incluye contenido de WO<sub>3</sub>, análisis de impurezas, tamaño de partícula (método FSSS), densidad suelta y datos de humedad.

#### 5. Información sobre la adquisición de trióxido de tungsteno

Buzón:[sales@chinatungsten.com](mailto:sales@chinatungsten.com) Teléfono: +86 592 5129696

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Para obtener más información sobre el amarillo de tungsteno, visite el sitio web de Chinatungsten Online [www.tungsten-powder.com](http://www.tungsten-powder.com)



**Capítulo 4: Proceso de producción de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>).**

#### 4.1 Materias primas y precursores

##### **Preparación y descomposición de metatungstato de amonio (AMT).**

El metatungstato de amonio (AMT, fórmula química  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) es un precursor central para la producción de  $\text{WO}_3$  y es ampliamente utilizado en la industria y los laboratorios debido a su alta solubilidad en agua (solubilidad  $>1000$  g/L a pH 5,5 a 25 °C), estructura poliácida estable y propiedades de descomposición térmica controladas. La preparación de AMT generalmente se realiza utilizando tungstato de sodio ( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ) como material de partida mediante procesos como el intercambio iónico, la acidificación, la cristalización o la extracción con solventes. El método más común en la industria es partir de la solución de tungstato de sodio extraída del mineral de tungsteno y producir primero un precipitado de ácido tungstico ( $\text{H}_2\text{WO}_4$ ) mediante acidificación. El flujo de proceso específico es el siguiente: la solución de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (concentración 200-300 g/L, pH 8-9) se agrega lentamente al ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ , concentración 3-5 mol/L), la temperatura de reacción se controla a 50-60 °C, la velocidad de agitación es de 200-300 rpm, el pH se reduce a 1-2 y se genera el precipitado amarillo de  $\text{H}_2\text{WO}_4$ . La ecuación de reacción es:  $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{WO}_4\downarrow + 2\text{NaNO}_3$ . El precipitado de  $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{WO}_4\downarrow + 2\text{NaNO}_3$  se filtra, se lava (se lava con agua desionizada a pH 4-5) para eliminar el  $\text{Na}^+$  y el  $\text{NO}_3^-$  residuales, y luego se seca a 80-90 °C para obtener polvo de  $\text{H}_2\text{WO}_4$  con una pureza de aproximadamente el 98%-99%.

Posteriormente, el  $\text{H}_2\text{WO}_4$  reacciona con el amoníaco ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , 25%-28%) para formar AMT. Las

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

condiciones del proceso son las siguientes: en un reactor de acero inoxidable de 500 L, se añaden 100 kg de H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> a 200-300 L de agua desionizada, el amoníaco (unos 50-60 L) se añade lentamente gota a gota durante la agitación, la aceleración de las gotas se controla a 1-2 L/min, la temperatura de reacción se mantiene a 70-90 °C y el pH se ajusta a 6,0-7,0. Durante la reacción, el H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> se disuelve gradualmente para formar una solución AMT transparente, y la reacción es la siguiente:

$$12\text{H}_2\text{WO}_4 + 6\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow (\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O} + (12-x)\text{H}_2\text{O}$$

12 H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> + 6 NH<sub>4</sub>OH → (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub> · xH<sub>2</sub>O + (12-x) H<sub>2</sub>O

solución enfriada a 20-30°C y dejada reposar durante 12-24 horas, AMT precipitado como cristales blancos, y el producto terminado se obtuvo por centrifugación (3000-4000 rpm), lavado (lavado 2-3 veces con agua fría) y secado (80°C, 6-8 horas). El AMT suele tener un contenido de agua cristalina (x) de 4-6, un contenido de tungsteno (en WO<sub>3</sub>) del 89 % al 91 % y una pureza del 99,5 %, con impurezas comunes como Na<sup>+</sup> (<0,02%) y Fe<sup>3+</sup> (<0,01%).

La descomposición térmica de AMT es un paso crítico en la preparación de WO<sub>3</sub> y generalmente se realiza a 500-700 °C en una atmósfera de aire. El proceso de descomposición se divide en tres etapas: (1) a 100-200 °C, se pierde el agua cristalina, la masa se pierde entre un 5% y un 7% y se genera una fase intermedia amorfa; (2) A 300-400 °C, se libera NH<sub>3</sub> y algo de agua estructural, y la pérdida de masa es de aproximadamente 3%-4%, formando WO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O o WO<sub>3</sub> hexagonal; (3) A 500-700 °C, se desamina completamente y se cristaliza en fase monoclinica WO<sub>3</sub>, y la pérdida de masa total es de aproximadamente 10% -12%. La fórmula de reacción es:

$$(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{500-700^\circ\text{C}} 12\text{WO}_3 + 6\text{NH}_3 \uparrow + (x+1)\text{H}_2\text{O} \uparrow$$

Mediante análisis termogravimétrico (TG) y calorimetría diferencial de barrido (DSC), los picos de descomposición ocurrieron a 150 °C (deshidratación), 350 °C (desaminación) y 550 °C (cristalización), respectivamente, con cambios de entalpía de 50-60 kJ/mol, 30-40 kJ/mol y 10-15 kJ/mol en cada etapa, respectivamente. El producto de descomposición WO<sub>3</sub> tiene una pureza del 99,9%, un tamaño de partícula de 4-10 μm y una fase cristalina predominantemente monoclinica (picos XRD 2θ = 23,1°, 23,6°). Si la temperatura es demasiado alta (>750 °C), el WO<sub>3</sub> puede sublimarse y la tasa de pérdida puede aumentar al 5%-10%.

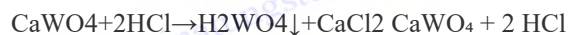
### Ácido tungstico (H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>) y mineral de tungsteno

El ácido tungstico (H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>) es otro precursor de uso común, generalmente extraído directamente del mineral de tungsteno o como producto intermedio en la preparación de AMT. Los minerales de tungsteno incluyen wolframita (FeMnWO<sub>4</sub>), scheelita (CaWO<sub>4</sub>) y minerales secundarios (como el tungsteno WO<sub>3</sub> · nH<sub>2</sub>O), con China liderando el mundo en reservas (que representan alrededor del 60%). La extracción industrial utiliza métodos alcalinos o ácidos. El proceso alcalino es el siguiente: el polvo de wolframita (tamaño de partícula 100-200 μm) y el hidróxido de sodio (NaOH, concentración 30%-40%) se mezclan en un reactor de alta presión en una proporción de masa de 1:2. Las condiciones de reacción son 140-160 °C, presión 5-10 atm, agitación 300-500 rpm y reacción durante 4-6 horas: FeMnWO<sub>4</sub> + 2NaOH → Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> + Fe(OH)<sub>2</sub>↓ + Mn(OH)<sub>2</sub>↓

$$\text{FeMnWO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{Mn}(\text{OH})_2 \downarrow$$

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

La solución de reacción se filtra para eliminar los precipitados de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  y  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ , y el filtrado se acidifica con  $\text{HNO}_3$  a pH 1-2 para generar precipitación de  $\text{H}_2\text{WO}_4$ . El proceso ácido utiliza HCl concentrado (6 mol/L) para descomponer directamente la scheelita:



El producto se filtra, se lava (agua desionizada lavada a pH 4-5), se seca (100 °C, 8-12 horas) y la pureza alcanza el 98%-99%, conteniendo aproximadamente 0.1%-0.5% de impurezas como Si y P.

El  $\text{H}_2\text{WO}_4$  se puede tostar directamente (600-700 °C, aire, 2-4 horas) para producir  $\text{WO}_3$  con un rendimiento del 85%-90% y un tamaño de partícula de 5-15  $\mu\text{m}$ . Para una mayor pureza, el  $\text{H}_2\text{WO}_4$  puede disolverse en amoníaco y recristalizarse al 99,5%. Esta sección revela la base de materia prima para la producción de  $\text{WO}_3$  y su diversidad de procesos al detallar la preparación y el origen de AMT y  $\text{H}_2\text{WO}_4$ .

#### 4.2 Método de producción industrial de óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ).

##### Producción industrial de óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ) - método de tostado (500-700 °C).

El tostado es el proceso principal para la producción industrial de  $\text{WO}_3$ , que es ampliamente utilizado debido a su equipo maduro, fácil operación y alto rendimiento, generalmente utilizando metatungstato de amonio (AMT) o ácido tungstico ( $\text{H}_2\text{WO}_4$ ) como materias primas, y se lleva a cabo en equipos de alta temperatura como hornos rotatorios, hornos de placas de empuje u hornos de cámara. En el corazón del proceso se encuentra la conversión del precursor en polvo amarillo de  $\text{WO}_3$  a través de la pirólisis y la oxidación, que es adecuado para la producción a gran escala con una producción anual de 10.000 toneladas. A continuación se describe en detalle el flujo del proceso, los parámetros del equipo, el mecanismo de reacción, el control de calidad y los factores que influyen.

##### El proceso de tostado de producción industrial y el proceso de tostado de equipos de óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ )

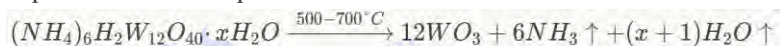
incluye tres etapas: pretratamiento de la materia prima, tostado y descomposición y recolección del producto. Tomando AMT como ejemplo, el flujo del proceso es el siguiente: primero, 100 kg de AMT (que contiene  $\text{WO}_3$  90%, humedad <1%, tamaño de partícula 50-100  $\mu\text{m}$ ) se pretrata y se seca en un horno a 100 °C durante 4-6 horas para garantizar que el contenido de humedad se reduzca a menos del 0,5% para evitar la aglomeración durante el tostado. A continuación, el AMT se carga en un horno rotatorio (diámetro 1,5-2 m, longitud 10-15 m, ángulo de inclinación 2°-3°, revestido con ladrillos refractarios o cerámicas de alúmina) con una velocidad de 1-2 rpm y se calienta mediante calefacción eléctrica (potencia 200-300 kW) o gas (gas natural, poder calorífico 8500 kcal/m<sup>3</sup>). La temperatura de tostado se controla a 500-700 °C, aire seco (humedad <10%, caudal 100-200 m<sup>3</sup>/h, presión 0,1-0,2 MPa), tiempo de retención 2-4 horas. El producto  $\text{WO}_3$  se recoge a través de la salida de la cola del horno, y los gases de escape son tratados por el sistema de desempolvado y absorción y se descargan.

##### Producción industrial-tostado de óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ) mecanismo de reacción y AMT segmentado a temperatura se somete a una reacción de descomposición de varios pasos durante

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



el proceso de tostado para finalmente formar una fase monoclinica  $WO_3$ . La fórmula de reacción es:



La descomposición se divide en tres etapas:

#### 100-200°C (fase de deshidratación)

AMT pierde agua cristalina ( $x = 4-6$ ) y pierde 5%-7% de masa, lo que resulta en una interfase amorfa. Por análisis TG, el pico de pérdida de agua es de 150 °C y el cambio de entalpía es de 50-60 kJ/mol. Si la humedad no se elimina por completo, la descomposición posterior puede ser desigual.

#### 300-400°C (fase de desaminación)

Se libera  $NH_3$  y agua parcialmente estructurada, con una pérdida de masa del 3%-4%, formando  $WO_3 \cdot H_2O$  o  $WO_3$  hexagonal (pico XRD  $2\theta = 13,9^\circ$ ). La DSC muestra un pico endotérmico a 350 °C y un cambio de entalpía de 30-40 kJ/mol. El caudal de aire debe ser suficiente ( $>100 \text{ m}^3/\text{h}$ ) para eliminar el  $NH_3$  y evitar el aumento de la presión en el horno.

#### 500-700 °C (etapa de cristalización)

La desaminación completa y la oxidación dieron lugar a una fase monoclinica  $WO_3$  (picos de XRD  $2\theta = 23,1^\circ, 23,6^\circ, 24,4^\circ$ ) y la pérdida de masa se estabilizó en un total de 10%-12%. La relación de fase monoclinica es del 90% a 550 °C, aumentando al 98% a 650 °C y los granos creciendo hasta 10-15  $\mu\text{m}$  a 700 °C. La entalpía de la cristalización cambia 10-15 kJ/mol.

### Parámetros del proceso de producción-tostado industrial y factores que influyen en el óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ).

#### Control de temperatura

La temperatura es el parámetro central del método de tostado. La tasa de descomposición es del 85%-90% a 500 °C, y el  $WO_3 \cdot H_2O$  o fase hexagonal (tasa de conversión  $<90\%$ ); A 550 °C dominó la fase monoclinica y la tasa de descomposición fue del  $>95\%$ ; Pureza del 99,9% a 600 °C con un tamaño de partícula de 4-8  $\mu\text{m}$ ; A 700 °C, la uniformidad del grano aumenta ( $D_{50} \approx 6-10 \mu\text{m}$ ), pero la pérdida por sublimación aumenta al 5%-10% y el contenido de  $WO_3$  en los gases de escape es de 0,1-0,2  $\text{g}/\text{m}^3$ . Si la temperatura es demasiado baja ( $<450 \text{ }^\circ\text{C}$ ), la proporción de fase intermedia residual es tan alta como 20%-30%, lo que afecta la calidad del producto; Si es demasiado alto ( $>750 \text{ }^\circ\text{C}$ ), la tasa de sublimación es de 0,05-0,1  $\text{g}/\text{min}\cdot\text{cm}^2$  y la tasa de pérdida es superior al 10%.

#### Flujo de aire

El aire actúa como oxidante y gas portador con la mejor tasa de descomposición a un caudal de 150  $\text{m}^3/\text{h}$ , y la concentración de emisión de  $NH_3$  se reduce a 50-100  $\text{mg}/\text{m}^3$ ; A un caudal de  $<50 \text{ m}^3/\text{h}$ , el  $NH_3$  se acumula y la presión del horno se eleva a 0,3 MPa, lo que puede provocar la corrosión de la planta.

#### Mantenga el tiempo de calentamiento

Tasa de descomposición del 95% en 2 horas, 98% en 3 horas y conversión completa en 4 horas. Extendido a 6 horas, el tamaño de partícula aumenta a 12-15  $\mu\text{m}$ , pero el consumo de energía aumenta en un 20% (aproximadamente 1 kWh/kg).

#### Características de la materia prima

AMT se descompone uniformemente con un tamaño de partícula de 50-100  $\mu\text{m}$ , y a 200  $\mu\text{m}$  >, la liberación de humedad interna se ve obstaculizada y la tasa de conversión se reduce al 90%.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

### **Producción industrial de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) - Control de calidad y análisis de tostado**

El producto WO<sub>3</sub> es un polvo amarillo con un rendimiento de aproximadamente 90 kg / 100 kg AMT, una tasa de conversión del >98% y una pureza del 99,9% -99,95%. Las pruebas de calidad incluyeron: (1) confirmación XRD de la fase cristalina con una relación de intensidad máxima de fase monoclinica ((002)/(020)) de aproximadamente 1:0,9, (2) determinación SEM de la distribución del tamaño de partícula, D10 = 2-3 μm, D50 = 6-8 μm, D90 = 10-12 μm; (3) Detección de impurezas ICP-AES, Na<sup>+</sup> <0,005%, Fe<sup>3+</sup> <0,002%; (4) La superficie específica medida por el método BET es de 5-15 m<sup>2</sup>/g. Datos del caso: Una fábrica tiene una producción anual de 5.000 toneladas de WO<sub>3</sub>, una potencia del horno de tostado de 250 kW, un consumo AMT de 1,1 toneladas/tonelada WO<sub>3</sub>, un consumo de energía de 5-7 kWh/kg y un rendimiento del 98,5%.

### **Requisitos y mantenimiento de equipos para la producción industrial de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) - Los**

hornos rotatorios de tostado deben ser resistentes a altas temperaturas (>1000 °C) y a la corrosión NH<sub>3</sub>, revestidos con materiales como cerámica de alúmina (contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> >95%) o acero inoxidable 316L (Cr 18%, Ni 10%), con una vida útil de 5-10 años. El elemento calefactor es una varilla de silicio y molibdeno (MoSi<sub>2</sub>, temperatura máxima de 1700 °C) o una boquilla de gas, y el costo de mantenimiento anual es de aproximadamente 10-200,000 yuanes (reemplazo del revestimiento y revisión del motor). Al final del horno se instala un dispositivo de refrigeración (camisa refrigerada por agua con un caudal de 2-3 m<sup>3</sup>/h) para reducir la temperatura de descarga a 100-150 °C y evitar que el WO<sub>3</sub> se pegue a la pared.

### **Producción industrial de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) – El tratamiento de los gases de escape mediante tostado y tostado respetuoso con el medio ambiente**

produce NH<sub>3</sub> (5-15 g/m<sup>3</sup>), H<sub>2</sub>O y trazas de polvo de WO<sub>3</sub> (0,1-0,5 g/m<sup>3</sup>). El sistema de tratamiento de gases de escape incluye: (1) torre de lavado de agua (diámetro 1,5 m, altura 10 m, volumen de pulverización 5-10 m<sup>3</sup>/h), tasa de absorción de NH<sub>3</sub> 90%-95%, nitrógeno amoniacal de aguas residuales reducido a 0,5-1 g/L; (2) Filtro de bolsa (área de filtración 50 m<sup>2</sup>, eficiencia 99%), emisión de polvo WO<sub>3</sub> <30 mg/m<sup>3</sup>; (3) El NH<sub>3</sub> se recuperó en la torre de destilación de amoníaco (presión 0,2 MPa, temperatura 90 °C) con una tasa de recuperación del >93% y se recicló para la preparación de AMT. Las aguas residuales se neutralizan (Ca(OH)<sub>2</sub>, pH 7-8) y se descargan de acuerdo con GB 8978-1996.

### **Las ventajas y desventajas del método de producción y tostado industrial de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>)**

son tecnología madura (más de 50 años de aplicación de tecnología), equipo universal (la producción anual del horno rotatorio puede alcanzar 1-20,000 toneladas), alto rendimiento (>98%) y bajo costo (alrededor de 200-300 yuanes / kg WO<sub>3</sub>); Las desventajas son el alto consumo de energía (5-7 kWh / kg, 50% más alto que el método químico húmedo), la pérdida por sublimación a alta temperatura (5%-10%) y el complejo tratamiento de gases de escape (inversión de aproximadamente 1 millón a 1,5 millones de yuanes). El método de tostado es adecuado para la producción industrial a gran escala, como pigmentos cerámicos y materias primas en polvo de tungsteno. Esta sección ilustra el papel central del método de

#### **COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

tostado en la producción de WO<sub>3</sub> detallando los detalles de su proceso.

### **Producción industrial de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) - método de reducción de hidrógeno (preparación indirecta de WO<sub>3</sub>).**

El método de reducción de hidrógeno es un proceso industrial para la preparación indirecta de WO<sub>3</sub> a través de una reacción de dos pasos: primero, el WO<sub>3</sub> se reduce a tungsteno metálico (W) con hidrógeno, y luego el polvo de tungsteno se oxida de nuevo a WO<sub>3</sub> en oxígeno. Este método es especialmente adecuado para escenarios que requieren WO<sub>3</sub> de ultra alta pureza, como la industria de los semiconductores o la producción de materiales ópticos de alta precisión, ya que elimina eficazmente las trazas de impurezas (por ejemplo, Fe, Mo, Na) de las materias primas. El proceso es complejo y el consumo de energía es alto, pero la calidad del producto es excelente.

#### **Paso 1: El proceso de reducción de hidrógeno para preparar polvo de tungsteno**

se lleva a cabo en un horno tubular horizontal o en un horno de reducción de varias etapas. En el caso de 50 kg WO<sub>3</sub> (99,5% de pureza, tamaño de partícula 5-10 μm), la materia prima se carga en un bote de cuarzo (1 m de largo, 0,3 m de ancho, 0,1 m de profundidad) o en una bandeja de acero inoxidable y se coloca en un horno. El cuerpo del horno está hecho de una aleación resistente a altas temperaturas (por ejemplo, Inconel 600) y revestido con cuarzo o alúmina para evitar la contaminación por metales. Se introdujo hidrógeno de alta pureza (H<sub>2</sub>, pureza 99,999%, O<sub>2</sub> < 1 ppm, caudal 1-2 L / min, presión 0,1-0,2 MPa) y la temperatura se elevó a 800-1000 °C, y el control de temperatura se dividió en tres etapas: (1) 500-600 °C, y prerreducción para generar WO<sub>29</sub> o WO<sub>272</sub>, mantener el calor durante 1-2 horas, la pérdida de calidad es de aproximadamente 3% -5%; (2) 700-850 °C, reducido aún más a WO<sub>2</sub>, incubado durante 2-3 horas, la pérdida de masa aumentó a 10%-12%; (3) 900-1000 °C, completamente reducido a tungsteno metálico, mantenga el calor durante 3-5 horas. La fórmula de reacción es:  $WO_3 + 3H_2 \rightarrow W + 3H_2O$  El proceso de reducción requiere gradientes controlados de flujo y temperatura de H<sub>2</sub> para evitar la volatilización de WO<sub>3</sub> o la formación de coóxidos debido a una reducción demasiado rápida. Control de la atmósfera del horno (contenido de O<sub>2</sub> < 10 ppm), el H<sub>2</sub>O de los gases de escape se recupera mediante un condensador (temperatura del agua de refrigeración 5-10 °C), el contenido de agua se reduce a <0,1 g/m<sup>3</sup>, el H<sub>2</sub> sin reaccionar se trata mediante un quemador (temperatura de ignición de 600 °C) y se descarga. El producto fue polvo de tungsteno gris con un tamaño de partícula de 2-5 μm (D<sub>50</sub> ≈ 3 μm), una tasa de conversión del >99% y un contenido de oxígeno residual del <0,01% (determinado por un analizador de oxígeno y nitrógeno). Si el caudal de H<sub>2</sub> es insuficiente (<0,5 L/min), el WO<sub>2</sub> puede permanecer (pico XRD 2θ = 37,8°) y la pureza caerá al 98%.

#### **Paso 2: Preparación de la oxidación La**

oxidación del polvo de tungsteno WO<sub>3</sub> se lleva a cabo en un horno de cámara o en un horno rotatorio. Se colocaron 40 kg de polvo de tungsteno en un crisol de alúmina (capacidad 50 L), aire seco (humedad <10%, caudal 0,5-1 L/min) u O<sub>2</sub> puro (99,99%, caudal 0,3-0,8 L/min), temperatura a 600-700 °C y se aisló durante 2-4 horas. La reacción de oxidación es:  $W + 3/2 O_2 \rightarrow WO_3$  el control de la temperatura es crítico: la tasa de oxidación a 600 °C es de

#### **COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

aproximadamente  $0,05 \text{ g/min}\cdot\text{cm}^2$ , lo que da lugar a una fase monoclinica  $\text{WO}_3$  (pico XRD  $2\theta = 23,6^\circ$ ); A  $650^\circ\text{C}$ , la tasa aumentó a  $0,08 \text{ g/min}\cdot\text{cm}^2$  y la cristalinidad aumentó. Los granos crecen hasta  $5\text{-}8 \mu\text{m}$  a  $700^\circ\text{C}$ . Si la temperatura es inferior a  $550^\circ\text{C}$ , la oxidación es incompleta y el contenido residual de tungsteno aumenta a  $0,5\%$  - $1\%$ ; Por encima de  $750^\circ\text{C}$ , las pérdidas por sublimación de  $\text{WO}_3$  oscilan entre el  $3\%$  y el  $5\%$ . La presión parcial de  $\text{O}_2$  en la atmósfera debe mantenerse entre  $0,2$  y  $1 \text{ atm}$  para evitar la formación de  $\text{WO}_{2,9}$  (azul, vacante de oxígeno  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ). El producto es amarillo  $\text{WO}_3$  con una pureza del  $99,99\%$ , un tamaño de partícula de  $3\text{-}6 \mu\text{m}$  ( $D_{50} \approx 4 \mu\text{m}$ ) y una superficie específica de  $5\text{-}10 \text{ m}^2/\text{g}$ .

**Producción industrial de óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ): parámetros de proceso y control de calidad del método de reducción de hidrógeno** Los parámetros clave del método de reducción de hidrógeno incluyen la pureza del  $\text{H}_2$ , el caudal y la temperatura de reducción. Si el  $\text{H}_2$  contiene  $\text{O}_2 > 5 \text{ ppm}$ , la superficie del polvo de tungsteno es fácil de oxidar y la pureza del  $\text{WO}_3$  se reduce al  $99,9\%$ . La tasa de reducción es mejor con un caudal de  $1,5 \text{ L/min}$ , demasiado alta ( $>3 \text{ L/min}$ ) desperdicia gas y demasiado baja ( $<1 \text{ L/min}$ ) prolonga el tiempo de reacción ( $6\text{-}8 \text{ horas}$ ). El flujo de  $\text{O}_2$  durante la fase de oxidación afecta a la fase cristalina, con  $0,5 \text{ L/min}$  formando una fase monoclinica y un pequeño número de fases tetragonales formando a  $1 \text{ L/min}$  (pico XRD  $2\theta = 32,5^\circ$ ). Para el control de calidad, se utilizó ICP-AES para detectar impurezas ( $\text{Fe} < 0,001\%$ ,  $\text{Na} < 0,0005\%$ ) y SEM para analizar la distribución granulométrica. Datos del caso: Una planta produce  $100$  toneladas de  $\text{WO}_3$  de alta pureza al año, consume  $15 \text{ m}^3/\text{tonelada}$  de  $\text{H}_2$ , consume  $10 \text{ m}^3/\text{tonelada}$  de  $\text{O}_2$  y consume  $10\text{-}12 \text{ kWh/kg}$ .

**Ventajas y desventajas de la producción industrial de óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ): método de reducción de hidrógeno,**

cuyas ventajas son la alta pureza ( $>99,99\%$ ), adecuada para aplicaciones de alta gama; Las desventajas son el proceso complejo (reacción de dos pasos), el alto consumo de energía ( $50\%$ - $70\%$  más alto que el método de tostado) y los estrictos requisitos de equipo (diseño a prueba de explosiones, inversión de alrededor de  $200\text{-}3$  millones de yuanes / producción anual de  $100$  toneladas). El tratamiento de los gases de escape requiere la adición de un sistema de recuperación de  $\text{H}_2$  (tasa de recuperación del  $80\%$ - $90\%$ ) para reducir los costos. Esta sección demuestra el valor único de la reducción de hidrógeno en la producción de  $\text{WO}_3$  de alta pureza al detallar los detalles del proceso.

**Producción industrial de óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ) - método químico húmedo (precipitación y tratamiento térmico).**

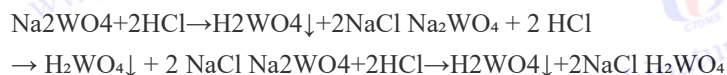
El método químico húmedo es la preparación de  $\text{WO}_3$  por reacción química de la solución y posterior tratamiento térmico, que se caracteriza por un equipo simple y un proceso flexible, y es adecuado para la producción a pequeña y mediana escala ( $50\text{-}500$  toneladas por año). El proceso se divide en dos etapas: precipitación y tratamiento térmico, utilizando  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  o ácido tungstico como materia prima, acidificando para generar precipitado de  $\text{H}_2\text{WO}_4$ , y luego descomposición térmica en  $\text{WO}_3$ .

**Paso 1: El proceso de precipitación de  $\text{H}_2\text{WO}_4$**

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



se lleva a cabo en un reactor de esmalte (volumen 500-1000 L, revestimiento resistente a los ácidos). Tome 200 L de solución de Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (concentración 250-300 g/L, que contiene WO<sub>3</sub> aproximadamente 200 g/L, pH 8-9), caliente a 40-50 ° C, agite 300-500 rpm, agregue lentamente ácido clorhídrico (HCl, concentración 1-2 mol / L, aproximadamente 100-120 L), aceleración de caída 1-2 L / min, tiempo de reacción 2-3 horas, pH baja gradualmente a 1-2. La fórmula de reacción es:



Precipitado como un precipitado amarillo con un tamaño de partícula de 10-20 μm (inicial). La aceleración de las gotas debe controlarse para evitar precipitaciones desiguales causadas por una acidez local excesiva. Si la concentración de HCl se incrementa a 3 mol/L, la tasa de precipitación aumenta en un 20% (0,1 g/min·cm<sup>2</sup>), pero el tamaño de partícula disminuye a 5-10 μm. La temperatura afecta el rendimiento de precipitación, que es del 90% a 40 °C, aumenta al 95% a 50 °C y aumenta la solubilidad a 60 °C y disminuye al 85%. Una vez completada la precipitación, se separó con un filtro prensa de placa y marco (área de filtración 10 m<sup>2</sup>, presión 0,5 MPa), y la torta de filtración se lavó con 500-800 L de agua desionizada 3-5 veces hasta que el contenido de Cl<sup>-</sup> fue <0,01% (prueba de nitrato de plata) y Na<sup>+</sup> <0,02% (ICP-AES). La temperatura del agua de lavado se controla a 20-30 °C para evitar la disolución del H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>. La torta de filtración se secó a 100 °C durante 12-16 horas en el horno, y la humedad se redujo al <0,5 %, lo que dio como resultado polvo de H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> con una pureza del 98 %-99 % y aproximadamente un 0,1 % de impurezas de Si y P.

**Paso 2: Tratamiento térmico para generar WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O** Tratamiento térmico en un horno de cámara o túnel para generar WO<sub>3</sub>. Se colocaron 50 kg de H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> en una bandeja de alúmina (1 m de largo, 0,5 m de ancho, 0,1 m de profundidad), se introdujo aire seco (humedad <10%, caudal 50-100 m<sup>3</sup>/h) en el horno, la temperatura se elevó a 400-600 °C y la temperatura se mantuvo caliente durante 2-4 horas. La reacción es: H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> → WO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O ↑ H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> → WO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O ↑ H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> → WO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O ↑ Etapas de tratamiento térmico: (1) 200-300°C, pérdida de agua estructurada, pérdida de masa de 7%-8%, generación de WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O; (2) A 400-500°C, el agua se elimina completamente para generar WO<sub>3</sub> amorfo; (3) A 550-600 °C, cristalización a fase monoclinica WO<sub>3</sub> (pico XRD 2θ = 23,1°, 24,4°). El análisis TG mostró una pérdida de masa del 8,5% a 400 °C y estable a 600 °C. Tamaño de partícula y control de fase con control de temperatura: 5-8 μm WO<sub>3</sub> a 400 °C con una relación de fase hexagonal del 20%-30%; Se generaron 8-12 μm de WO<sub>3</sub> a 500°C con fase monoclinica >80%; Se generaron 10-15 μm de WO<sub>3</sub> a 600 °C con una fase monoclinica de >95%. El caudal de aire influye en el grado de oxidación, con una tasa de conversión del 95% a 50 m<sup>3</sup>/h y del 99% a 100 m<sup>3</sup>/h. Si la temperatura es demasiado alta (>650 °C), se pierde una pérdida de sublimación de WO<sub>3</sub> del 2% al 5%, y los gases de escape deben ser recuperados por un ciclón (90% de eficiencia).

### Producción industrial de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>): los parámetros del proceso químico húmedo y los parámetros clave del control de calidad

incluyen la concentración de ácido, la temperatura de precipitación y las condiciones de tratamiento térmico. HCl 1 mol/L produce un mayor H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (15-20 μm) y 2 mol/L genera un tamaño de partícula más pequeño (5-10 μm). El rendimiento fue más alto a pH 1.5 (96%) y las impurezas (Cl<sup>-</sup>) aumentaron a pH <1. El equilibrio óptimo es de 550 °C y 3 horas de tratamiento térmico, con una pureza del 99,5%

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

y un tamaño de partícula de 10-12  $\mu\text{m}$ . El control de calidad se realizó mediante valoración del contenido de  $\text{WO}_3$  (error <0,1%), topografía por SEM y de impurezas detectadas por ICP-AES ( $\text{Na}^+$  <0,01%,  $\text{Cl}^-$  <0,005%). Datos del caso: Una producción anual de 200 toneladas de  $\text{WO}_3$  tiene un consumo de HCl de 0,8  $\text{m}^3$ /tonelada, un consumo de agua de 5  $\text{m}^3$ /tonelada y un consumo de energía de 3-4 kWh/kg.

### **Ventajas y desventajas de la producción industrial de óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ) - análisis químico húmedo**

Las ventajas son equipo simple (inversión de 50-1 millón de yuanes / producción anual de 100 toneladas), proceso flexible, adecuado para la personalización de lotes pequeños (como el grado de pigmento  $\text{WO}_3$ ); Las desventajas son la gran cantidad de residuos (1-2  $\text{m}^3$ /tonelada  $\text{WO}_3$ , que contiene NaCl 50-100 g/L), la necesidad de un tratamiento de neutralización ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a pH 7, coste 50-80 yuanes/ $\text{m}^3$ ), los gases de escape  $\text{H}_2\text{O}$  y las trazas de HCl deben ser tratadas por la torre de absorción (altura de empaquetadura 5 m). Esta sección demuestra su aplicabilidad para la producción a pequeña y mediana escala al detallar el proceso de química húmeda.

### **4.3 Síntesis de laboratorio de óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ).**

#### **Síntesis de laboratorio de óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ) - método hidrotermal**

El método hidrotermal se utiliza para sintetizar nano- $\text{WO}_3$  en un reactor de alta presión, normalmente utilizando  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  como materia prima. El proceso experimental es el siguiente: se disuelven 10 g de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  en 50 mL de agua desionizada, se añade HCl (6 mol/L, 10-15 mL) para ajustar el pH a 1-2, se añade un agente reductor (como 5 mL de etanol o 1 g de ácido oxálico) y, después de agitar durante 30 minutos, se transfiere a un reactor revestido de politetrafluoroetileno de 100 mL, sellado y colocado en un horno, reaccionado a 180-200 °C durante 12-24 horas y una presión de 10-20 atm. El producto se centrifuga (8000 rpm, 10 minutos), se lava (agua y etanol 3 veces cada uno) y se seca (80°C, 6 horas) para obtener  $\text{WO}_3$ . La reacción se simplifica como:

$$\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{HCl} + \text{reductor} \rightarrow \text{WO}_3\downarrow + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$$

El producto es hexagonal o monoclinico  $\text{WO}_3$ , con un tamaño de partícula de 20-50 nm, una superficie específica de 30-50  $\text{m}^2/\text{g}$  y una morfología esférica o en forma de bastón (longitud 50-100 nm). La fase hexagonal (pico XRD  $2\theta = 13,9^\circ$ ) se genera a 180 °C y la fase monoclinica se convierte a 200 °C, con un rendimiento del 90%-95%. El método hidrotermal es adecuado para el  $\text{WO}_3$  fotocatalítico (como la tasa de producción de hidrógeno 0,9 mmol/h g).

#### **Técnica de síntesis de laboratorio de óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ) - método solvotérmico**

El método solvotérmico utiliza disolventes orgánicos para manipular la morfología de  $\text{WO}_3$ , utilizando  $\text{WCl}_6$  o  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  como materias primas. El procedimiento experimental

#### **COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

fue el siguiente: 5 g de  $WCl_6$  se disolvieron en 50 mL de etilenglicol, se agitaron durante 1 hora, se añadieron 10 mL de etanol, se transfirieron a un reactor de 100 mL y se reaccionó a 200 °C durante 6-12 horas. El producto se centrifugó, se lavó (3 veces etanol) y se secó (80 °C, 8 horas) para obtener  $WO_3$  con un tamaño de partícula de 30-100 nm, una pureza del 99% y morfologías que van desde varillas (80-150 nm de largo, 20-30 nm de ancho), escamas (10-20 nm de espesor) o florales (200-300 nm de diámetro). La proporción de solvente (por ejemplo, etilenglicol:etanol = 4:1) controla la topografía con rendimientos del 85%-90%. El método solvotérmico es más caro (alrededor de 50-100 RMB/kg  $WO_3$ ), pero es muy ajustable en topografía y es adecuado para el sensor  $WO_3$ .

### **Síntesis de laboratorio de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) - síntesis asistida por microondas**

La síntesis asistida por microondas utiliza un calentamiento rápido por microondas con AMT o  $Na_2WO_4$  como materias primas. El proceso experimental fue el siguiente: se disolvieron 10 g de AMT en 50 mL de agua, se añadió HCl (3 mol/L, 10 mL) para ajustar el pH a 2-3, se colocaron en un horno microondas (800 W, frecuencia 2,45 GHz) y la reacción se llevó a cabo durante 10-20 minutos a una temperatura de 150-180°C. El producto se centrifugó, lavó y secó para obtener  $WO_3$  con un tamaño de partícula de 20-40 nm, una relación de fase monoclinica de >95% (pico XRD  $2\theta = 23,6^\circ$ ) y un rendimiento de >94%. El método de microondas tiene un bajo consumo de energía (aprox. 0,5-1 kWh/kg) y un tiempo de reacción de solo 1/10 del método hidrotermal, lo que lo hace adecuado para pequeños lotes de preparación de  $WO_3$  de alta pureza (por ejemplo, electrodos de batería, capacidad de 700 mAh/g). En esta sección se demuestra el refinamiento y la eficiencia de la síntesis de  $WO_3$  a través de tres técnicas de laboratorio.

#### **4.4 Optimización de los parámetros de proceso de la tecnología de síntesis de laboratorio de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ).**

##### **Influencia de la temperatura, la atmósfera, el tiempo**

La temperatura es fundamental para la producción de  $WO_3$ . En el método de tostado, se genera una fase hexagonal a 500 °C (pico XRD  $2\theta = 28,2^\circ$ ), una fase monoclinica se convierte en una fase monoclinica a 550 °C, una proporción de fase monoclinica de >98% a 650 °C y los granos crecen a 10-15  $\mu m$  a 700 °C. En el método hidrotermal, se forma una fase hexagonal a 180 °C, la proporción de fase monoclinica a 200 °C aumenta al 80% y la fase es completamente monoclinica a 220 °C. La atmósfera afecta la fase cristalina y la pureza, y el  $WO_3$  amarillo se forma por tostado en el aire, y el  $WO_2$  azul puede formarse por la atmósfera de  $H_2$  (0,5 L/min).<sup>9</sup> (vacante de oxígeno  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ), la fase hexagonal en  $N_2$  es más estable. Tasa de conversión controlada por tiempo del 95% en 2 horas de tostado, del 99% en 4 horas, tamaño de partícula de 20 nm en 12 horas de hidrotermia y 50 nm en 24 horas.

#### **COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**



### **Síntesis de laboratorio de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ): control de pureza y tamaño de partícula**

La pureza se logra a través de la purificación de la materia prima y la optimización del proceso. El AMT se trató con una resina de intercambio iónico (resina catiónica D001) con  $Na^+$  reducido al 0,01% y  $Fe^{3+}$  al 0,005%. Se introduce aire húmedo (humedad del 50%) durante el tostado para reducir la sublimación y la pureza se eleva al 99,95%. El control del tamaño de partícula depende de la temperatura y la velocidad de agitación, y el método hidrotermal produce 20-30 nm  $WO_3$  a 180 °C y agitación a 500 rpm, y 50-70 nm cuando está parado. El método de tostado produce 5-8  $\mu m$   $WO_3$  a 600 °C y un caudal de aire de 150 m<sup>3</sup>/h. Esta sección proporciona la base científica para el control de calidad de  $WO_3$  a través del análisis paramétrico.

### **4.5 Producción verde y tratamiento de residuos para la producción y síntesis de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ).**

#### **Tecnología de recuperación de nitrógeno amoniacal para la producción de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ).**

El  $NH_3$  (concentración de gases de escape 5-15 g/L) liberado por la descomposición de AMT se recupera mediante una torre de evaporación de amoníaco (1 m de diámetro, 10 m de altura, empaquetadura con anillos cerámicos Rasi). Condiciones de proceso: presión de vapor 0,2-0,3 MPa, temperatura 90-100 °C, tasa de recuperación >93%, nitrógeno amoniacal líquido residual de 10 g/L a 0,5 g/L, por debajo del estándar de emisiones (GB 8978-1996, < 15 mg/L). El  $NH_3$  recuperado (concentración del 20%-25%) se recicla para la preparación de AMT, ahorrando entre 50 y 70 kg de amoníaco por tonelada de  $WO_3$ .

#### **Análisis de consumo de energía y emisiones para la producción y síntesis de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ).**

El consumo de energía es de 5-7 kWh/kg  $WO_3$  (horno calentado eléctricamente, 200 kW) para el método de tostado, 2-3 kWh/kg (autoclave, 50 kW) para el método hidrotermal y el más bajo (0,5-1 kWh/kg) para el método de microondas. Las emisiones de  $CO_2$  provienen principalmente de la combustión de combustible, alrededor de 2-2,5 kg de  $CO_2$ /kg  $WO_3$  (calentamiento de carbón) por tostado, 1-1,5 kg por método hidrotermal y 0,8-1 kg por método de microondas. El polvo de  $WO_3$  (0,1-0,5 g/m<sup>3</sup>) en los gases de escape se trata con un colector de polvo ciclónico y un filtro de mangas, y la concentración de emisiones se reduce a <30 mg/m<sup>3</sup>. Los procesos ecológicos, como la calefacción solar, pueden reducir el consumo de energía hasta en 3 kWh/kg y el  $CO_2$  hasta en un 30 por ciento. Esta sección muestra el camino sostenible hacia la producción de  $WO_3$  a través de un análisis de tecnologías ambientales.

### **Referencias**

- Lassner, E., y Schubert, W.-D. (1999). *Tungsteno: Propiedades, Química, Tecnología*. Salmer.
- ZHANG Qiyun. (2010). *Química y tecnología del tungsteno*. Prensa de la Industria Metalúrgica.

#### **COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**



- LIU Yang. (2020). Comportamiento de la descomposición térmica y análisis de productos de metatungstato de amonio. *Revista de Química Inorgánica*.
- Li ming. (2021). Aplicación de metatungstato de amonio en la preparación de nanopartículas de  $WO_3$ . *Informes de materiales*.
- Zheng, H., et al. (2011). Óxido de tungsteno nanoestructurado: propiedades y aplicaciones. *Reseñas de la Sociedad Química*.
- Wang, J et al. (2015). Nanoestructuras de trióxido de tungsteno para el almacenamiento de energía. *Revista de Química de Materiales A*.
- ZHANG Lihua. (2020). Optimización de procesos para la síntesis asistida por microondas de metatungstato de amonio. *Progreso de la industria química*.
- LI Honggui. (2005). *Metalurgia de tungsteno*. Editorial de la Universidad Central del Sur.
- Chen, X., et al. (2018). Síntesis hidrotérmica de nanopartículas de  $WO_3$ . *Revista de Investigación de Nanopartículas*.
- Especificaciones del producto Sigma-Aldrich  $WO_3$  (2023).
- Asociación Internacional de la Industria del Tungsteno (ITIA). (2023). *Perspectivas globales de la industria del tungsteno 2030*.
- WANG Yu. (2022). Investigación de  $WO_3$  sobre tecnología de producción verde. *Revista China de Ingeniería Ambiental*.
- Zhang wei. (2018). Optimización de procesos para la preparación de  $WO_3$  por tostado. *Metales no ferrosos*.
- Liu, Y., et al. (2021). Producción a escala industrial de  $WO_3$  mediante calcinación. *Revista de Tecnología de Procesamiento de Materiales*.



**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

## Capítulo 5: Técnicas de análisis y caracterización del óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>).

### 5.1 Análisis de la composición química del óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>).

#### Valoración (determinación del contenido de WO<sub>3</sub>)

La valoración es una técnica tradicional de análisis químico para la determinación del contenido de WO<sub>3</sub>, que se utiliza ampliamente en el control de calidad industrial y la investigación de laboratorio debido a su facilidad de operación, bajo costo y resultados confiables. El método se basa en el principio de reacción ácido-base o valoración redox, que convierte el WO<sub>3</sub> en una forma de tungstato titulable, y el contenido se calcula mediante la valoración de una solución estándar. El procedimiento experimental es el siguiente: primero, tome 0,5-1 g de muestra de WO<sub>3</sub> (con una precisión de 0,0001 g), colóquela en un crisol de PTFE de 50 mL, agregue 10-15 mL de solución concentrada de NaOH (40% en fracción de masa, densidad 1,43 g / mL), caliente a 80-100 °C en una placa calefactora eléctrica, revuelva (200-300 rpm) durante 30-60 minutos, hasta que la muestra se disuelva por completo, y se genera tungstato de sodio soluble (Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>). La reacción es:



Después de que la solución se enfrió a temperatura ambiente, se neutralizó a pH 7 con HCl (1 mol/L, aproximadamente 20-30 mL) para generar una cantidad mínima de precipitado de H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, seguido de la adición de un exceso de solución de ZnSO<sub>4</sub> (0,1 mol/L, 20-25 mL) y se agitó durante 10-15 minutos para precipitar tungstato en forma de ZnWO<sub>4</sub>



El pellet se filtra a través de papel de filtro de velocidad media y se lava 3-5 veces con agua desionizada (50-100 mL, pH 6-7) para eliminar los iones Na<sup>+</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. La torta se transfirió a un matraz Erlenmeyer, se disolvió con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> estándar (0,1 mol/L, 20 mL), se liberó WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, se añadieron 2-3 gotas de indicador de naranja de metilo (0,1%) y se valoró con una solución estándar de KMnO<sub>4</sub> (0,02 mol/L) hasta que la solución adquirió un color rosado estable (MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> autoindicado, mantenido durante 30 segundos). La reacción de valoración fue:



El porcentaje de masa de WO<sub>3</sub> se calcula en función del volumen de consumo de KMnO<sub>4</sub> (V, mL) y la concentración (C, mol/L) de la siguiente manera:

$$WO_3\% = \frac{2 \times C_{KMnO_4} \times V \times M_{WO_3}}{5 \times m_{\text{muestra}}} \times 100$$

donde M<sub>{WO<sub>3</sub>}</sub> = 231,84 g/mol y m<sub>{muestra}</sub> es la masa de la muestra (g). El error de

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

ensayo suele ser del <0,1 % y la repetibilidad es buena (RSD <0,5 %), lo que lo hace adecuado para muestras de  $WO_3$  con una pureza del 95 % al 99,9 %.

Las ventajas de la valoración incluyen un equipo simple (solo buretas, matraces Erlenmeyer, placas calientes, etc.), el costo total es de aproximadamente 1000-2000 yuanes), y la operación no requiere un alto conocimiento técnico, lo que es adecuado para una detección rápida en sitios industriales. Por ejemplo, una planta procesa de 50 a 100 muestras de  $WO_3$  por día, y la valoración se puede analizar en 1 a 2 horas. Sin embargo, el método es sensible a las impurezas, como elementos como Mo, V, etc., que pueden interferir con la precipitación de  $ZnWO_4$  y requieren una separación previa por intercambio iónico o extracción. Además, la disolución de la muestra requiere un álcali fuerte y un tratamiento a alta temperatura, lo que requiere materiales de crisol alto (como PTFE o platino), lo que aumenta el costo. Si la muestra contiene humedad u orgánicos, tueste previamente (200-300 °C, 1 hora) para eliminar las interferencias.

### **Espectroscopía de emisión de plasma acoplada inductivamente (ICP-AES) para el análisis de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ )**

La espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) es una técnica de análisis multielemento altamente sensible ampliamente utilizada para la determinación de trazas de impurezas (por ejemplo, Fe, Na, Mo, Si) y el contenido de tungsteno del elemento principal en  $WO_3$ . El principio es que la muestra se atomiza y se inyecta en un plasma de alta temperatura (6000-10000 K), que excita el espectro característico de emisión de átomos o iones, y detecta la longitud de onda y la intensidad mediante un espectrómetro. El procedimiento fue el siguiente: se colocaron 0,1-0,2 g de muestra de  $WO_3$  (con una precisión de 0,0001 g) en un frasco de digestión por microondas y 5 mL de HF (40%,  $SiO_2$  corroído fue impurezas), 5 mL de  $HNO_3$  (65%, oxidante) y 2 mL de HCl (37%, iones de tungsteno estabilizados), sellados y calentados en un digestor de microondas (potencia 800 W, 200 °C, 30-40 min) hasta que la muestra se disuelva completamente en una solución clara. Después del enfriamiento, el volumen se redujo a 100 mL con agua desionizada y se filtró (membrana de 0,45  $\mu m$ ) para eliminar el residuo. Las muestras se inyectaron en el instrumento ICP-AES mediante una bomba peristáltica (caudal 1 mL/min) (parámetros típicos: potencia de RF 1,2-1,5 kW, caudal de argón 15 L/min, gas auxiliar 1 L/min, gas nebulizado 0,8 L/min). Las líneas de emisión características del tungsteno fueron de 207,911 nm y 224,875 nm, y se midieron simultáneamente impurezas como Fe (259,940 nm), Na (589,592 nm) y Mo (202,030 nm).

ICP-AES tiene un límite de detección muy bajo (0,1  $\mu g/L$  para el tungsteno y 0,01-0,05  $\mu g/L$  para impurezas) y un amplio rango lineal (0,001%-10%) para la detección de  $WO_3$  > 20 elementos en concentraciones que van desde 1 ppm (0,0001%) hasta el 99,99%. Por ejemplo, el  $WO_3$  preparado por tostado tiene un contenido de Fe de aproximadamente 5-10 ppm, Na < 2 ppm y Si de hasta 20-50 ppm en muestras hidrotermales. El método es muy preciso (RSD <1%, 5 repeticiones) y el tiempo de análisis es corto (5-10 minutos para

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



una sola muestra). El coeficiente de correlación  $R^2 > 0,999$  se calibró mediante una curva estándar (solución de 0,1-1000 mg/L preparada con el patrón  $WO_3$ ). Los resultados muestran que la pureza del  $WO_3$  industrial suele ser del 99,9%-99,99%, y la del nano  $WO_3$  de laboratorio puede alcanzar el 99,995%.

Las ventajas de ICP-AES son el análisis simultáneo de múltiples elementos, la alta sensibilidad y el alto rendimiento (20-30 muestras por hora), lo que lo hace adecuado para el control de calidad y la investigación científica. Sin embargo, el costo del instrumento es alto (alrededor de 50-1 millón de yuanes), la operación requiere gas argón de alta pureza (consumo diario de 20-30 L, alrededor de 50-100 yuanes), la digestión de muestras requiere ácido fuerte y equipo cerrado (como el instrumento de digestión por microondas, alrededor de 20-300,000 yuanes), y los requisitos para los operadores son altos (se requieren 1-3 meses de capacitación). Además, el uso de HF requiere protección especial (por ejemplo, campana extractora, guantes a prueba de ácidos), y el costo de la eliminación de líquidos residuales es de aproximadamente 50-100 yuanes / lote. Esta sección demuestra la combinación de técnicas tradicionales y modernas para el análisis de la composición química de  $WO_3$  a través de una descripción detallada de la valoración y el ICP-AES.

## 5.2 Caracterización estructural del óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ).

### Caracterización estructural de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) - Difracción de rayos X (XRD).

La difracción de rayos X (DRX) es la técnica de elección para analizar la estructura cristalina y los estados de fase de  $WO_3$ , lo que permite una determinación precisa de la fase cristalina, los parámetros de red y el tamaño de grano. Las condiciones típicas fueron radiación  $Cu K\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ , voltaje 40 kV, corriente 30-40 mA), colocación de la muestra en un portaobjetos de vidrio u oblea de silicio con fondo cero, rango de escaneo  $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$ , tamaño de paso  $0,02^\circ$  y velocidad de escaneo  $2-4^\circ/\text{min}$ . Los picos de difracción característicos de la fase monoclinica  $WO_3$  ocurren a  $2\theta = 23,1^\circ$  ((002) superficie,  $d = 3,85 \text{ \AA}$ ),  $23,6^\circ$  ((020),  $d = 3,77 \text{ \AA}$ ),  $24,4^\circ$  ((200),  $d = 3,65 \text{ \AA}$ ), la relación de intensidad relativa es aproximadamente 1:0,9:0,8, y los picos hexagonales  $WO_3$  son  $13,9^\circ$  ((100)),  $22,8^\circ$  ((110)) y  $28,2^\circ$  ((200)). La fase tetragonal está a  $22,8^\circ$  ((110)),  $32,5^\circ$  ((200)). El espaciamiento del plano cristalino se calculó mediante la ecuación de Bragg ( $n\lambda = 2d \sin\theta$ ), y el estado de fase se confirmó comparándolo con la tarjeta estándar (fase monoclinica JCPDS 43-1035, fase hexagonal 20-1324).

El tamaño de grano se calcula mediante la ecuación de Scherrer:  $D = K\lambda / \beta \cos\theta$  ( $K = 0,9$ ,  $\beta$  es el ancho a medio máximo, en radianes), por ejemplo,  $2\theta = 23,6^\circ$  para el pico  $\beta = 0,15^\circ$  (aproximadamente  $0,0026 \text{ rad}$ ),  $D \approx 50 \text{ nm}$ , lo cual es consistente con los resultados de TEM. El método de refinamiento de Rietveld refina aún más los parámetros de la red con  $a =$

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



$7,306 \pm 0,005 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,540 \pm 0,005 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,692 \pm 0,005 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90,91 \pm 0,02^\circ$ , volumen de celda unitaria  $423,5 \text{ \AA}^3$ . La DRX también puede detectar trazas de heterofase (p. ej.,  $\text{WO}_2$ ).  $\theta$  de  $2\theta = 25,7^\circ$  pico) con una sensibilidad de 1%-2% para el análisis de muestras dopadas o defectuosas (por ejemplo,  $\text{Na-WO}_3$  desplazamiento de pico de  $0,1^\circ$ - $0,2^\circ$ ). Los experimentos requieren atención a la uniformidad de la muestra (molienda a  $<50 \mu\text{m}$ ) y a la calibración del instrumento (puesta a cero con patrones de Si), y cada medición tarda entre 20 y 40 minutos.

### Caracterización estructural de óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ) - Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se utiliza para caracterizar los enlaces químicos, los grupos funcionales y los estados de superficie de  $\text{WO}_3$  para proporcionar información vibracional molecular. El protocolo consistió en mezclar una muestra de 1-2 mg de  $\text{WO}_3$  con 100-200 mg de KBr (espectralmente pura), molerla uniformemente, prensarla en una lámina transparente con un diámetro de 13 mm y un grosor de 0,5-1 mm en una prensa de tabletas (10 MPa, 2-3 minutos) y colocarla en un espectrómetro FTIR con un rango de medición de  $400$ - $4000 \text{ cm}^{-1}$ , una resolución de  $4 \text{ cm}^{-1}$  y un número de 32-64 escaneos. Los picos de absorción característicos de la fase monoclinica  $\text{WO}_3$  son:  $700$ - $950 \text{ cm}^{-1}$  (vibración de estiramiento de oxígeno del puente W-O-W, fuerte y ancho),  $600$ - $650 \text{ cm}^{-1}$  (vibración de flexión W-O, débil),  $800$ - $850 \text{ cm}^{-1}$  (W=O estiramiento de oxígeno, agudo). Si la muestra contiene hidratos (p. ej.,  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ),  $3400$ - $3500 \text{ cm}^{-1}$  (flexión O-H) y  $1600$ - $1630 \text{ cm}^{-1}$  (curva H-O-H).

FTIR puede detectar dopaje o efectos defectuosos, como vibraciones de enlace W-N en  $\text{WO}_3$  dopado con N a  $950$ - $1000 \text{ cm}^{-1}$  y nuevos picos en muestras de oxígeno vacante ( $\text{WO}_{3-x}$ ) a  $900$ - $950 \text{ cm}^{-1}$ . La intensidad máxima está relacionada con la cristalinidad, y  $\text{nanoWO}_3$  ( $<50 \text{ nm}$ ) se amplía debido a los efectos de la superficie (FWHM aumenta a  $20$ - $30 \text{ cm}^{-1}$ ). Las ventajas del método son rápido (5-10 minutos para una sola medición), no destructivo y bajo costo de equipo (alrededor de  $10$ - $200,000$  yuanes); La desventaja es que las capacidades cuantitativas son limitadas y necesitan ser confirmadas en combinación con otras técnicas como Raman. Las muestras deben prepararse en seco (para evitar la absorción de humedad por KBr) y la humedad ambiental debe controlarse al  $<50\%$ .

### Caracterización estructural del óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ) - Espectroscopía Raman

La espectroscopia Raman proporciona información detallada sobre la estructura y los defectos mediante la detección de vibraciones moleculares y la simetría cristalina de  $\text{WO}_3$ . Los experimentos se realizaron utilizando un espectrómetro láser Raman con las condiciones típicas de un láser de  $532 \text{ nm}$  (potencia  $1$ - $5 \text{ mW}$  para evitar quemaduras de la muestra) y un rango espectral de  $100$ - $1000 \text{ cm}^{-1}$  con una resolución de  $1$ - $2 \text{ cm}^{-1}$  y un tiempo

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

de integración de 10-30 segundos, la muestra se coloca en un portaobjetos de vidrio y se enfoca. Los picos característicos de la fase monoclinica  $WO_3$  son  $717\text{ cm}^{-1}$  (estiramiento simétrico W-O-W),  $807\text{ cm}^{-1}$  (estiramiento asimétrico W-O-W) y  $270\text{ cm}^{-1}$  (flexión W-O). La fase hexagonal es de  $680\text{ cm}^{-1}$  y  $810\text{ cm}^{-1}$ , y la fase tetragonal es de  $690\text{ cm}^{-1}$  y  $830\text{ cm}^{-1}$ . La posición y la intensidad de los picos reflejan la pureza de la fase cristalina, por ejemplo, la fase monoclinica  $WO_3$  tiene una relación de resistencia máxima de aproximadamente 1:1,2 en la región de  $700\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ .

La espectroscopia Raman es sensible al tamaño de grano, con picos de nano- $WO_3$  ( $<30\text{ nm}$ ) que se ensanchan (FWHM que aumenta a  $20\text{-}30\text{ cm}^{-1}$ ) y una disminución del 20%-30% en la intensidad debido a la mayor dispersión de fonones en la superficie. Un nuevo pico apareció a los  $950\text{-}970\text{ cm}^{-1}$  en la vacante de oxígeno ( $WO_{3-x}$ ), y la intensidad se correlacionó positivamente con la concentración del defecto ( $10^{17}\text{-}10^{19}\text{ cm}^{-3}$ ). Las muestras dopadas (p. ej.,  $Ti\text{-}WO_3$ ) tienen un desplazamiento máximo de  $5\text{ a }10\text{ cm}^{-1}$  para reflejar la tensión de la red. Las ventajas del método son la alta resolución espacial (punto enfocado  $<1\text{ }\mu\text{m}$ ), la no destructividad y la idoneidad para el análisis in situ. La desventaja es que las interferencias de fluorescencia (por ejemplo, residuos orgánicos) deben eliminarse con diferentes longitudes de onda de láseres (por ejemplo,  $785\text{ nm}$ ) y cada medición tarda entre 10 y 20 minutos. Esta sección proporciona una descripción general completa de las propiedades estructurales de  $WO_3$  y sus métodos de caracterización a través de descripciones detalladas de XRD, FTIR y Raman.

### 5.3 Morfología y análisis microscópico del óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ).

#### Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es la herramienta principal para observar la topografía de la superficie, el tamaño de las partículas y la distribución de  $WO_3$ , proporcionando imágenes bidimensionales intuitivas. El procedimiento experimental es el siguiente: tomar una pequeña cantidad de polvo de  $WO_3$  (unos  $10\text{-}20\text{ mg}$ ), dispersarlo en etanol (ultrasónico  $5\text{-}10$  minutos, potencia  $100\text{ W}$ ), dejarlo caer sobre una oblea de silicona conductora o papel de aluminio, secarlo y rociarlo con oro ( $20\text{ mA}$ , tiempo  $60\text{-}90$  segundos, espesor  $10\text{-}15\text{ nm}$ ) para mejorar la conductividad. Los parámetros SEM son: voltaje de aceleración  $5\text{-}15\text{ kV}$ , distancia de trabajo  $5\text{-}10\text{ mm}$ , aumento  $1000\text{-}50000\times$ . El  $WO_3$  a escala micrométrica (por ejemplo, preparado por tostado) es un poliedro irregular con un tamaño de partícula de  $4\text{-}15\text{ }\mu\text{m}$  y una superficie lisa. El  $WO_3$  a nanoescala (por ejemplo, preparado hidrotermalmente) es esférico ( $20\text{-}50\text{ nm}$ ), en forma de varilla ( $50\text{-}100\text{ nm}$  de largo,  $10\text{-}20\text{ nm}$  de ancho) o en lámina ( $5\text{-}10\text{ nm}$  de espesor) con una alta rugosidad superficial.

El SEM está equipado con un espectrómetro de rayos X de dispersión de energía (EDS) para el análisis de la distribución elemental, con resultados típicos de una relación atómica W:O de  $\approx 1:3$  y un contenido de impurezas del  $<0,1\%$  (por ejemplo, Na, Si). EDS tiene una

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

resolución de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  y un límite de detección de 0,1%-0,5%. Por ejemplo, el EDS del  $\text{WO}_3$  tostado mostró un  $\text{Na} < 0,05\%$  y la muestra hidrotermal contenía 0,1%-0,2% Si. Las ventajas de SEM son la fácil operación (20-30 minutos de preparación de la muestra), la imagen intuitiva y el costo del equipo es de aproximadamente 30-500,000 yuanes; La desventaja es que la resolución es limitada (alrededor de 1-5 nm), no se puede observar la estructura interna y es necesario combinar el TEM.

### Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) proporciona información de microestructura y cristales de alta resolución en  $\text{WO}_3$  para el análisis de muestras a nanoescala. El procedimiento experimental es el siguiente: tomar 5-10 mg de  $\text{WO}_3$ , dispersar en etanol (sonicación durante 10-15 minutos), dejar caer sobre una malla de cobre de película de carbono (malla 200-300) y secar de forma natural. Los parámetros TEM son: voltaje de aceleración 200 kV, aumento 50,000-500,000 veces, resolución 0.1-0.2 nm. Las imágenes TEM muestran la morfología del  $\text{nanoWO}_3$ , como esférico (20-30 nm) o en forma de varilla (50-100 nm de largo) para muestras hidrotermales con límites de grano claros. La TEM de alta resolución (HRTEM) reveló un espaciamiento de planos, con el plano d de la fase monoclinica (002) =  $3,85 \pm 0,02 \text{ \AA}$ , el plano d (200) =  $3,65 \pm 0,02 \text{ \AA}$ , consistente con XRD.

HRTEM también puede observar defectos como vacantes de oxígeno que se manifiestan como distorsión de la red y átomos dopados como el  $\text{Ti}^{4+}$  que causan un cambio en el contraste local. La difracción selectiva de electrones (SAED) genera puntos de difracción, y la fase monoclinica  $\text{WO}_3$  muestra anillos (002), (020), (200) para confirmar la orientación de los cristales. La ventaja de TEM es que tiene alta resolución y puede observar directamente estructuras a nivel atómico; Las desventajas son que la preparación de la muestra es compleja (se requiere una dispersión ultrafina, que tarda de 1 a 2 horas), el instrumento es costoso (alrededor de 1 millón a 2 millones de yuanes) y los requisitos de operación son altos. Esta sección ilustra las técnicas de caracterización y aplicaciones de la topografía y la microestructura de  $\text{WO}_3$  a través de descripciones detalladas de SEM y TEM.

## 5.4 Caracterización estructural y ensayos de propiedades físicas del óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ).

### Caracterización estructural de óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ) - Determinación de la superficie específica BET

La determinación del área superficial específica BET (Brunauer-Emmett-Teller) es una tecnología clave para analizar las propiedades físicas de la superficie  $\text{WO}_3$ , y el área superficial específica y la estructura de los poros se determinan mediante experimentos de adsorción-desorción de nitrógeno, lo que proporciona una base para sus aplicaciones funcionales (como la catálisis y el almacenamiento de energía). El siguiente es un análisis

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

en profundidad de los principios básicos y los métodos de medición para la definición del área de superficie específica, la relación entre el área de superficie específica de  $WO_3$  y la tecnología de procesamiento y el tamaño de partícula, y la importancia y relación con la aplicación.

**Principios básicos y métodos experimentales** El método BET se basa en la teoría de la adsorción multicapa y utiliza el comportamiento de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K (temperatura del nitrógeno líquido) para determinar el área superficial de la muestra. El protocolo consiste en tomar una muestra de 0,1-0,5 g de  $WO_3$  y colocarla en un tubo de muestra de un analizador de superficie específico (modelo típico como Micromeritics ASAP 2020) y pretratarla al vacío ( $10^{-3}$  Pa) a 200-300 °C durante 2-4 horas para eliminar la humedad y las impurezas volátiles. Enfriado a 77 K, se introdujo  $N_2$  de alta pureza (99,999%), la presión se incrementó gradualmente (0-1 atm) y la capacidad de adsorción ( $cm^3/g$ ) se registró en función de la presión relativa ( $P/P_0$ ). El proceso de desorción procede a la inversa, formando una isoterma de adsorción-desorción. De acuerdo con la ecuación BET:

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0}$$

donde V es la capacidad de adsorción,  $V_m$  es la capacidad de adsorción de la monocapa, y C es la constante, y el  $V_m$  se calcula por regresión lineal ( $P/P_0 = 0,05-0,35$ ). La superficie específica (S) es:

$$S = V_m \cdot N_A \cdot A_{N_2} / m$$

donde  $N_A$  es la constante de Avogadro ( $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ),  $A_{N_2}$  es el área de la sección transversal molecular  $N_2$  ( $0,162 \text{ nm}^2$ ) y m es la masa de la muestra (g). La distribución de poros se calculó a partir de la curva de desorción por el método BJH (Barrett-Joyner-Halenda) con un error de <5%.

El  $WO_3$  a escala micrométrica (preparado por tostado, tamaño de partícula de 4-15  $\mu\text{m}$ ) tiene una superficie específica de 5-15  $\text{m}^2/\text{g}$ , un tamaño de poro de 10-20 nm y es principalmente de estructura mesoporosa; El  $WO_3$  a nanoescala (por ejemplo, preparado hidrotermalmente, tamaño de partícula de 20-50 nm) es de 30-50  $\text{m}^2/\text{g}$ , tamaño de poro de 5-10 nm, microporoso (<2 nm) y mesoporos. El experimento duró entre 4 y 6 horas y fue reproducible (RSD <3%).

#### ¿Qué es el área de superficie específica?

El área superficial específica se refiere al área superficial total ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) por unidad de masa de materiales sólidos, incluida la superficie exterior y la superficie de poro interior, y es un parámetro importante para caracterizar las propiedades superficiales de materiales porosos o granulares. Para  $WO_3$ , el área de superficie específica refleja el tamaño de partícula, la porosidad y el número de sitios tensioactivos en la

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



superficie. Teóricamente, el área superficial específica de una partícula sólida es inversamente proporcional al tamaño de partícula, y cuanto menor es el tamaño de partícula, mayor es el área de superficie por unidad de masa. Por ejemplo, el área superficial específica de una partícula esférica ideal  $S = 6 / (\rho \cdot D)$ , donde  $\rho$  es la densidad ( $WO_3 \approx 7,16 \text{ g/cm}^3$ ) y  $D$  es el tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ ). Cuando  $D = 10 \mu\text{m}$ ,  $S \approx 0,08 \text{ m}^2/\text{g}$ ; A  $D = 0,02 \mu\text{m}$  (20 nm),  $S \approx 41,9 \text{ m}^2/\text{g}$ , lo que indica un aumento significativo de la superficie por nanoización. Sin embargo, el área superficial específica del  $WO_3$  real se ve afectada por la morfología (esférica, en forma de bastón, en forma de lámina), la estructura de los poros y el grado de aglomeración, que debe medirse mediante BET.

**El área superficial específica del óxido de tungsteno está estrechamente relacionada con el proceso de preparación, y el tamaño de partícula, la morfología y la estructura de los poros generados por los diferentes procesos son significativamente diferentes**

#### **Método de tostado**

El AMT se descompone en el aire a 500-700 °C para producir  $WO_3$  (4-15  $\mu\text{m}$ ) de tamaño micrométrico con una superficie específica baja (5-15  $\text{m}^2/\text{g}$ ). Las altas temperaturas hacen que las partículas se sintericen, los poros colapsen y los sitios activos de la superficie disminuyan. Por ejemplo, el  $WO_3$  tostado a 600 °C durante 4 horas tiene una superficie específica de 8-10  $\text{m}^2/\text{g}$  y un volumen de poro de 0,02-0,03  $\text{cm}^3/\text{g}$ .

#### **Método hidrotérmal**

La reacción a 180-200 °C, 10-20 atm produce nano $WO_3$  (20-50 nm) con una superficie específica de hasta 30-50  $\text{m}^2/\text{g}$ . La baja temperatura y la alta presión retuvieron los poros abiertos (como la estructura del canal de la fase hexagonal), y el área de superficie específica disminuyó ligeramente con la prolongación del tiempo de reacción (12-24 h) debido al crecimiento del grano. Por ejemplo, una muestra a 180 °C durante 12 h tiene una superficie específica de 45-50  $\text{m}^2/\text{g}$  y un tamaño de poro de 5-8 nm.

#### **Método solvotérmico**

Utilizando un disolvente como el etilenglicol, la reacción se llevó a cabo a 200 °C durante 6-12 h para generar una varilla o lámina  $WO_3$  (30-100 nm) con una superficie específica de 20-40  $\text{m}^2/\text{g}$ . El tipo y la concentración del solvente afectan la morfología, y se forma una estructura de escamas con una alta proporción de etilenglicol, y el área de superficie específica es baja (aproximadamente 25  $\text{m}^2/\text{g}$ ).

#### **Método de reducción de hidrógeno**

El  $WO_3$  (3-6  $\mu\text{m}$ ) se genera indirectamente con una superficie específica de 5-10  $\text{m}^2/\text{g}$ , y el proceso de reducción y oxidación a alta temperatura densifica las partículas con menos poros.

Los parámetros del proceso, como la temperatura, la atmósfera y el tiempo de retención, también influyen en los resultados, por ejemplo, 700 °C en el proceso de tostado es un 20%-30% más bajo que el área de superficie específica de 500 °C debido al aumento de la aglomeración de grano.

#### **COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

**Relación entre el área superficial específica y el tamaño de partícula del óxido de tungsteno  $WO_3$**  El área superficial específica de  $WO_3$  es inversamente proporcional al tamaño de partícula, que se ve afectado por la morfología y aglomeración de la partícula. Teóricamente, el área de superficie específica de las partículas esféricas aumenta drásticamente a medida que disminuye el tamaño de las partículas, pero en la práctica el  $WO_3$  suele ser poliedro o nanovarillas, y la aglomeración reduce aún más el área de superficie efectiva. Los datos experimentales indican:

$WO_3$  a escala micrométrica ( $D_{50} = 5-10 \mu m$ ): Superficie específica de  $5-10 m^2/g$ , partículas grandes, superficie lisa, pocos poros internos.

Escala submicrónica ( $D_{50} = 0,1-1 \mu m$ ): superficie específica  $15-25 m^2/g$ , estado de transición, formación parcial de poros.

Nanoescala ( $D_{50} = 20-50 nm$ ): superficie específica  $30-50 m^2/g$ , superficie rugosa, poros ricos. Por ejemplo, el  $WO_3$  hidrotérmico aumentó de  $20 nm$  a  $50 nm$  (tiempo de reacción más largo) y el área de superficie específica disminuyó de  $50 m^2/g$  a  $35 m^2/g$ , una disminución de aproximadamente el 30%. Los datos de TEM y BET fueron consistentes, mostrando que el aumento del tamaño de partícula fue acompañado por aglomeración, reduciendo la superficie expuesta. La alta área de superficie específica de nano- $WO_3$  se debe al efecto del tamaño cuántico y al aumento en la proporción de átomos de superficie (alrededor del 20%-30% de los átomos de superficie), en comparación con solo el 1%-2% en la escala de micras.

**Importancia y relación entre el área superficial específica del óxido de tungsteno y su uso  $WO_3$**  El área superficial específica del  $WO_3$  afecta directamente su rendimiento en los campos de catálisis, almacenamiento de energía, detección y electrocromática

### Fotocatálisis

La alta área de superficie específica aumenta el sitio activo y mejora la eficiencia fotocatalítica. Por ejemplo, la velocidad a la que una superficie específica de  $50 m^2/g$  de un nano- $WO_3$  se descompone en azul de metileno bajo luz visible ( $0,03 min^{-1}$ ) es 3 veces mayor que la de un  $WO_3$  de  $10 m^2/g$  micras ( $0,01 min^{-1}$ ), y la tasa de producción de hidrógeno aumenta de  $0,7 mmol/h g$  a  $0,9-1,0 mmol/h g$  debido a una mayor adsorción de moléculas de agua y pares de electrones fotogenerados en la superficie.

### Detección de gas

El  $WO_3$  con una superficie específica alta (por ejemplo,  $40 m^2/g$ ) es 2-3 veces más sensible al  $NO_2$  y al  $H_2S$ , y el tiempo de respuesta se reduce a 5-10 segundos debido a la mayor adsorción de moléculas de gas. Por ejemplo,  $20 nm WO_3$  tiene un límite de detección de  $NO_2$  de  $10 ppb$ , mientras que  $5 \mu m WO_3$  es solo  $50 ppb$ .

### Baterías de iones de litio

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Nano  $\text{WO}_3$  (superficie específica 30-50  $\text{m}^2/\text{g}$ ) proporciona más sitios de inclusión de  $\text{Li}^+$  con una capacidad inicial de hasta 700-720  $\text{mAh/g}$  y una retención del 88% después de 1000 ciclos, mientras que micron  $\text{WO}_3$  (10  $\text{m}^2/\text{g}$ ) tiene una capacidad de solo 400-450  $\text{mAh/g}$  debido a la larga ruta de difusión.

### Electrocromico

Las películas de  $\text{WO}_3$  de alta superficie específica (por ejemplo, 35  $\text{m}^2/\text{g}$ ) tienen un aumento en la transmitancia del 70% al 85% y un tiempo de respuesta de 10 segundos a 6-8 segundos debido al aumento de las tasas de difusión de iones. Por el contrario, la baja superficie específica  $\text{WO}_3$  (por ejemplo, 5-10  $\text{m}^2/\text{g}$ ) es adecuada para pigmentos cerámicos o materias primas de polvo de tungsteno debido a su alta estabilidad y bajos requisitos de actividad superficial. Un área de superficie específica excesiva puede provocar aglomeración o reacciones secundarias (por ejemplo, aumento de la tasa de recombinación de electrones en fotocatalisis), y es necesario optimizar el equilibrio del proceso.

Los ensayos BET no solo cuantifican el área superficial específica de  $\text{WO}_3$ , sino que también revelan sus profundos vínculos con el proceso, el tamaño de partícula y el uso. Los procesos basados en nanomateriales (por ejemplo, hidrotermal) aumentan significativamente el área de superficie específica y mejoran las aplicaciones funcionales, mientras que los métodos de tostado tradicionales son adecuados para partículas grandes y requisitos de área de superficie baja. El instrumento ( $\text{SiO}_2$  estándar, superficie 200  $\text{m}^2/\text{g}$ ) se calibra para cada medición para garantizar datos fiables.

### Análisis termogravimétrico (TG) frente a calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El análisis termogravimétrico (TG) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC) se utilizan para evaluar la estabilidad térmica, el comportamiento de descomposición y las propiedades de transformación de fase de  $\text{WO}_3$ . Los experimentos se realizaron en un analizador térmico con condiciones típicas de 10-20 mg de muestra en un crisol de alúmina, velocidad de calentamiento de 5-10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , rango de temperatura de 25-1000  $^{\circ}\text{C}$ , atmósfera de aire o  $\text{N}_2$  (caudal de 50-100  $\text{mL}/\text{min}$ ). El TG registra el cambio de masa y el DSC mide la diferencia de flujo de calor.

Los resultados del TG mostraron que el  $\text{WO}_3$  puro fue estable a  $<500^{\circ}\text{C}$ , volatilizado en trazas a 500-900  $^{\circ}\text{C}$  (pérdida del  $<1\%$ ) y la sublimación fue evidente  $>900^{\circ}\text{C}$  (pérdida de 5%-10%, tasa de 0,05-0,1  $\text{g}/\text{min cm}^2$ ). Las muestras que contienen hidratos (p. ej.,  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) pierde agua cristalina a 100-200  $^{\circ}\text{C}$  (8%-10% de pérdida de masa) y se deshidrata completamente a 300-400  $^{\circ}\text{C}$  como  $\text{WO}_3$ . No hubo cambios significativos en el  $\text{WO}_3$  de tostado antes de 600  $^{\circ}\text{C}$ , y el nano  $\text{WO}_3$  hidrotermal perdió entre un 2% y un 3% (adsorción superficial de agua) antes de 200  $^{\circ}\text{C}$ . DSC detecta transiciones de fase, fases monoclinicas  $\rightarrow$  fases hexagonales (350-400  $^{\circ}\text{C}$ , cambio de entalpía 5-10  $\text{kJ}/\text{mol}$ ), fases hexagonales  $\rightarrow$  tetragonales (740-800  $^{\circ}\text{C}$ , 15-20  $\text{kJ}/\text{mol}$ ), fases tetragonales  $\rightarrow$  cúbicas ( $>900^{\circ}\text{C}$ , efímero). El pico de flujo de calor se asocia con la reconfiguración de la red y la

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

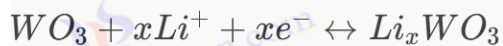
rotura del enlace de oxígeno.

Las ventajas del método son la reflexión visual del comportamiento térmico (1-2 horas) y la alta resolución (0,1 µg de cambio de masa, 0,01 mW de flujo de calor); La desventaja es que el volumen de la muestra es pequeño (<50 mg) y la transición de fase debe confirmarse en combinación con XRD. El TG-DSC guía la optimización del proceso de tratamiento térmico de WO<sub>3</sub>, por ejemplo, para evitar pérdidas por sublimación. Esta sección proporciona una descripción general completa de las propiedades físicas de WO<sub>3</sub> y cómo probarla a través del refinamiento de BET y TG-DSC.

### 5.5 Ensayo de rendimiento electroquímico y fotoelectroquímico de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>).

#### Voltamperometría cíclica (CV)

La voltamperometría cíclica (CV) es una técnica común para evaluar el rendimiento electroquímico de WO<sub>3</sub> y se usa ampliamente en dispositivos electrocrómicos, supercondensadores e investigación de baterías. Los experimentos se realizaron en una estación de trabajo electroquímica (sistema de tres electrodos): WO<sub>3</sub> recubierto sobre vidrio FTO (área 1 cm<sup>2</sup>, electrodo de trabajo), lámina de Pt (2 cm<sup>2</sup>, contraelectrodo), Ag/AgCl (KCl saturado, electrodo de referencia) y electrolito 0,5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o 1 mol/L LiClO<sub>4</sub> (neutro), velocidad de escaneo 10-100 mV/s, rango de potencial -0,5-1,0 V. La curva CV mostró picos de oxidación (0,3-0,5 V, salida de Li<sup>+</sup>) y picos de reducción (-0,1-0,2 V, incrustación de Li<sup>+</sup>) con las siguientes reacciones



La corriente máxima de nano WO<sub>3</sub> (30 nm) a 50 mV/s es de 2-3 mA/cm<sup>2</sup>, la capacitancia es de 100-150 mF/cm<sup>2</sup> y el micrómetro WO<sub>3</sub> (5 µm) es de sólo 0,5-1 mA/cm<sup>2</sup>, lo que refleja la diferencia de superficie. CV evalúa la estabilidad cíclica, con una retención de volumen del 85% al 90% después de 1000 ciclos.

#### Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-VIS)

La espectroscopia UV-Vis mide la absorción óptica y la banda prohibida de WO<sub>3</sub>, que es adecuada para la investigación fotocatalítica y electrocrómica. El experimento utiliza un espectrofotómetro con una película delgada (recubierta de espín sobre una lámina de cuarzo) o un polvo (lámina prensada) en un rango de medición de 200-800 nm en pasos de 1 nm. El borde de absorción de WO<sub>3</sub> es de 430-460 nm, la banda prohibida de energía se calcula mediante la curva de Tauc ((ahv)<sup>2</sup> vs hv), la fase monoclinica es de 2,6-2,8 eV y la nanoescala (20 nm) aumenta a 2,8-2,9 eV, debido al efecto de confinamiento cuántico. El WO<sub>3</sub> dopado (por ejemplo, Ti-WO<sub>3</sub>) absorbe un corrimiento al rojo a 500-520 nm y reduce la banda prohibida de energía a 2,4-2,5 eV. Esta sección ilustra las propiedades electroquímicas y optoelectrónicas de WO<sub>3</sub> y cómo medirlas a través del refinamiento de

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



CV y UV-Vis.

## Referencias

- Lassner, E., y Schubert, W.-D. (1999). *Tungsteno: Propiedades, Química, Tecnología*. Salmer.
- ZHANG Qiyun. (2010). *Química y tecnología del tungsteno*. Prensa de la Industria Metalúrgica.
- Zheng, H., et al. (2011). Óxido de tungsteno nanoestructurado: propiedades y aplicaciones. *Reseñas de la Sociedad Química*.
- Wang, J., et al. (2015). Nanoestructuras de trióxido de tungsteno para el almacenamiento de energía. *Revista de Química de Materiales A*.
- LIU Yang. (2020). Comportamiento de la descomposición térmica y análisis de productos de metatungstato de amonio. *Revista de Química Inorgánica*.
- CHEN Lijuan. (2018). Caracterización de la estructura y propiedades de los materiales  $WO_3$ . *Revista China de Ciencia e Ingeniería de Materiales*.
- Zhang, Y., et al. (2023). Defectos estructurales y efectos del dopaje en nanomateriales  $WO_3$ . *Revista de Química Física C*.
- Brunauer, S., et al. (1938). Adsorción de gases en capas multimoleculares. *Revista de la Sociedad Americana de Química*.
- Li. (2021). Área superficial específica y propiedades catalíticas de los nanomateriales  $WO_3$ . *Acta Chimica Sinica*.
- Gregg, S. J., & Sing, K. S. W. (1982). *Adsorción, superficie y porosidad*. Editorial Académica.
- Yang, X., et al. (2019). Efectos de la superficie en la fotocatalisis  $WO_3$ . *Catálisis Aplicada B: Ambiental*.
- Li ming. (2022). Aplicación de  $WO_3$  en baterías de iones de litio. *Electroquímica*.



### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

## GRUPO CTIA

### Trióxido de tungsteno (tungsteno amarillo, $WO_3$ , trióxido de tungsteno amarillo, YTO)

#### Introducción

#### 1. Descripción general del trióxido de tungsteno

El trióxido de tungsteno de CTIA GROUP (denominado tungsteno amarillo,  $WO_3$ ) se produce mediante un proceso de calcinación a alta temperatura con paratungstato de amonio, que cumple con los requisitos del producto de primera clase GB/T 3457-2013 "Óxido de tungsteno". El tungsteno amarillo es ampliamente utilizado en la preparación de polvo de tungsteno, carburo cementado, alambre de tungsteno y colorantes cerámicos debido a su forma de polvo de cristal amarillo claro, alta pureza y estabilidad química. CTIA GROUP se compromete a proporcionar productos de tungsteno amarillo de alta calidad para satisfacer las necesidades de la pulvimetalurgia y la fabricación industrial.

#### 2. Características del trióxido de tungsteno.

Composición química:  $WO_3$ .

Pureza:  $\geq 99,95\%$  con muy bajo contenido de impurezas.

Aspecto: Polvo de cristal amarillo claro, color uniforme.

Polimorfo: monoclínico (más común a temperatura ambiente), grupo espacial P21/n.

Alta estabilidad: estable en aire, insoluble en agua y ácidos inorgánicos excepto ácido fluorhídrico.

Reactividad: Se puede reducir a polvo de tungsteno por hidrógeno ( $>650\text{ }^\circ\text{C}$ ) o carbono ( $1000-1100\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Uniformidad: Distribución uniforme de las partículas, adecuada para el procesamiento posterior.

#### 3. Especificaciones del trióxido de tungsteno

Índice	CTIA GROUP Tungsteno amarillo estándar de primer grado
Contenido de $WO_3$ (% en peso)	$\geq 99,95$
Impureza (% en peso, m ó x.)	$Fe \leq 0,0010$ , $Mo \leq 0,0020$ , $Si \leq 0,0010$ , $Al \leq 0,0005$ , $Ca \leq 0,0010$ , $Mg \leq 0,0005$ , $K \leq 0,0010$ , $Na \leq 0,0010$ , $S \leq 0,0005$ , $P \leq 0,0005$
Humedad (% en peso)	$\leq 0,05$
Tamaño de partícula	1-10 ( $\mu\text{m}$ , FSSS)
Densidad suelta	2,0-2,5 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
Personalización	El tamaño de partícula o los límites de impurezas se pueden personalizar de acuerdo con los requisitos del cliente

#### 4. Embalaje y garantía de trióxido de tungsteno

Embalaje: bolsa de plástico sellada interna, tambor de hierro exterior o bolsa tejida, peso neto de 50 kg o 100 kg, diseño a prueba de humedad.

Garantía: Cada lote viene con un certificado de calidad, que incluye contenido de  $WO_3$ , análisis de impurezas, tamaño de partícula (método FSSS), densidad suelta y datos de humedad.

#### 5. Información sobre la adquisición de trióxido de tungsteno

Buzón: [sales@chinatungsten.com](mailto:sales@chinatungsten.com) Teléfono: +86 592 5129696

Para obtener más información sobre el amarillo de tungsteno, visite el sitio web en línea de Chinatungsten

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

## Capítulo 6: Aplicaciones del óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>).

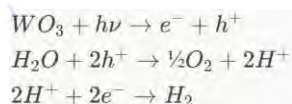
### 6.1 Aplicaciones del óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) - campo catalizador

WO<sub>3</sub> muestra una amplia gama de potencial de aplicación en el campo de la catálisis debido a sus propiedades fisicoquímicas únicas, como la banda prohibida estrecha (2,6-2,8 eV), la alta capacidad de oxidación (potencial de agujero de aproximadamente 3,0 V frente a NHE), la estabilidad química (resistencia a la corrosión ácida y alcalina) y los abundantes sitios tensioactivos. A continuación se presenta un análisis detallado de las dos direcciones de la fotocatalisis y la catálisis química, que abarca el mecanismo, los datos de rendimiento, el impacto del proceso, la estrategia de optimización y los casos prácticos.

#### Aplicación de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) - fotocatalisis (producción de hidrógeno, degradación de contaminantes y purificación del aire).

##### Aplicación de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) - Producción

de hidrógeno WO<sub>3</sub> Se desempeña bien en la división fotocatalítica del agua para producir hidrógeno, especialmente cuando es impulsado por la luz visible. NanoWO<sub>3</sub> (tamaño de partícula 20-50 nm, área de superficie específica 30-50 m<sup>2</sup>/g) se ha convertido en un punto caliente de investigación debido al efecto del tamaño cuántico y la alta área de superficie. Tomando como ejemplo el compuesto WO<sub>3</sub>/Pt, la tasa de producción de hidrógeno es de 0,9-1,2 mmol/h·g bajo la irradiación de una lámpara de xenón de 300 W (λ > 420 nm, intensidad 100 mW/cm<sup>2</sup>), que es superior a la del TiO<sub>2</sub> tradicional (0,5-0,7 mmol/h·g). Las condiciones experimentales específicas fueron: 0,1 g WO<sub>3</sub>/Pt (Pt cargando 1 % en peso) disperso en 100 mL de metanol al 10% en agua (agente sacrificial), pH 6-7, 25°C, agitando continuamente (300 rpm). La tasa de producción de hidrógeno aumentó linealmente con el aumento de la intensidad de la luz, alcanzando 1,5-1,8 mmol/h·g a 150 mW/cm<sup>2</sup>. El mecanismo es el siguiente: WO<sub>3</sub> absorbe la luz visible para formar pares electrón-hueco, los huecos oxidan el metanol para generar CO<sub>2</sub> y H<sup>+</sup>, y los electrones reducen H<sup>+</sup> en Pt para formar H<sub>2</sub>:



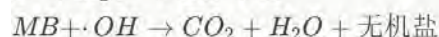
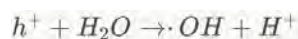
La optimización del dopaje mejora significativamente el rendimiento, como una reducción en la banda prohibida de N-WO<sub>3</sub> (contenido de N 2-3 a%) a 2,4 eV, un corrimiento al rojo a 520 nm en el borde de absorción, un aumento en la producción de hidrógeno a 1,5-2,0 mmol/h·g y un aumento en la utilización de la luz visible del 43% al 50%-55%. La combinación de WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (relación de masa 1:1) aumenta aún más la eficiencia con

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

tasas de producción de hidrógeno de 2,2-2,5 mmol/h·g, y la tasa de recombinación se reduce en un 40%-50% debido a la separación de carga mejorada por heterounión (prueba de fotocorriente, 1,5 mA/cm<sup>2</sup>). vs 0,8 mA/cm<sup>2</sup>). La tasa de producción de hidrógeno producida por nano-WO<sub>3</sub> fue 3-4 veces mayor que la del método de tostado (600°C, 4 h, 5-10 μm), debido a las diferencias en el área superficial y los defectos del cristal. En la práctica, la producción de hidrógeno fotocatalítico WO<sub>3</sub> ya se está utilizando en sistemas de energía renovable a escala de laboratorio, como los generadores de H<sub>2</sub> alimentados por energía solar (10-20 L de H<sub>2</sub> por día, 3%-5% de eficiencia). El desafío radica en la recombinación electrón-hueco y el menor potencial de banda de conducción (0,4 V vs NHE), que requiere la recombinación de BiVO<sub>4</sub> o CdS para ajustar el nivel de energía.

### Aplicación de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) - Degradación de contaminantes

**WO<sub>3</sub>** Exhibe una alta eficiencia en la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos (por ejemplo, colorantes, fenoles, COV). Tomando como ejemplo el azul de metileno (MB, 10 mg/L), la tasa de degradación de 50 m<sup>2</sup>/g nano-WO<sub>3</sub> a 50 m<sup>2</sup>/g fue del 90%-95% en 2 horas bajo luz visible (50 mW/cm<sup>2</sup>), y la constante cinética de primer orden fue de 0,03-0,04 min<sup>-1</sup>, mejor que la de micras WO<sub>3</sub> (0,01 min<sup>-1</sup>). Condiciones experimentales: 0,05 g WO<sub>3</sub> suspendido en 50 mL de solución MB, pH 6, 25°C, agitado a 200 rpm. El mecanismo de degradación es el siguiente: formación de agujeros fotogenerados ·OH (E = 2,8 V vs NHE), oxidando MB a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O:



La tasa de degradación del compuesto Ag-WO<sub>3</sub> (Ag 1 wt%) aumenta al 98% debido al aumento de la vida útil del agujero (reducción del 60% en la intensidad de la fotoluminiscencia) debido a los electrones de captura de Ag. Los contaminantes fenólicos (por ejemplo, fenol, 20 mg/L) se degradan en un 85%-90% en 3 horas, y la eliminación de TOC es de 70%-80%, que es mejor que el UV-TiO<sub>2</sub> (60%-70%) porque WO<sub>3</sub> responde fuertemente a la luz visible. Los COV (por ejemplo, tolueno, 10 ppm) se degradan al >85% durante 4 horas en la película WO<sub>3</sub> (200 nm, recubrimiento por centrifugación) y producen CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, lo que los hace adecuados para la purificación del aire interior. El WO<sub>3</sub> hidrotermal (fase hexagonal, 40 m<sup>2</sup>/g) es 2-3 veces más eficiente que el método de tostado (fase monoclinica, 10 m<sup>2</sup>/g) debido a las diferencias en la fase cristalina y la estructura de los poros. Ejemplo práctico: Una fábrica utiliza la fotocatalisis WO<sub>3</sub> para tratar las aguas residuales de impresión y teñido (DQO 500-1000 mg / L), y la DQO se reduce a < 100 mg / L en 6 horas, y el costo operativo es de aproximadamente 2-3 yuanes / m<sup>3</sup>. El desafío es la recuperación del fotocatalizador y la estabilidad a largo plazo, lo que requiere el desarrollo de compuestos magnéticos (por ejemplo, WO<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) o tecnologías de inmovilización (por ejemplo, membranas de WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>).

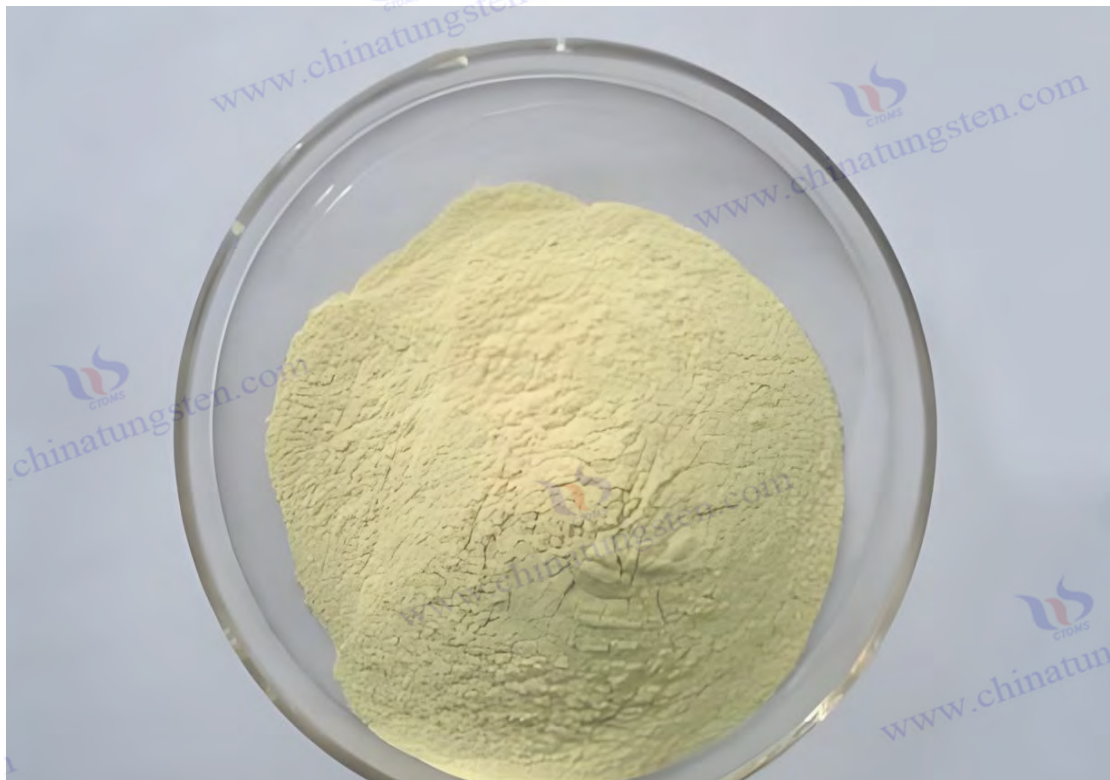
### Aplicación de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) - Purificación del aire WO<sub>3</sub>

Descompone formaldehído, NO<sub>x</sub> y bacterias en la purificación del aire interior y exterior. En el caso del formaldehído (10 ppm), la película de WO<sub>3</sub> (200 nm, método solvotérmico)

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



disminuye a <0,1 ppm en 4 horas bajo una lámpara LED de 10 W (400-700 nm), con una tasa de degradación del >95% y una constante de velocidad de  $0,02 \text{ min}^{-1}$ . Mecanismo de la fotogénesis  $\cdot\text{OH}$  y  $\text{O}_2^-$  oxidan el formaldehído a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . El  $\text{NO}_x$  (1 ppm) tiene una tasa de eliminación de 2 horas del 80%-90% en un compuesto  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  (relación de masa 1:2) y el producto es nitrato, adecuado para revestimientos de carreteras urbanas. En términos de antibacteriano,  $\text{WO}_3$  (20 nm) genera ROS bajo luz visible, matando E. coli con una tasa de 95%-98% en 1 hora, y se utiliza en purificadores de aire hospitalarios (500-1000  $\text{m}^3$  de aire por día). Las estrategias de optimización incluyen el dopaje de Cu ( $\text{Cu-WO}_3$ , tasa de antimicrobianos aumentada al 99%) y el aumento de la superficie específica (60  $\text{m}^2/\text{g}$ , aumento del 30% en la eficiencia). En la práctica, un edificio de oficinas utiliza paneles de pared recubiertos de  $\text{WO}_3$ , y la concentración de formaldehído se reduce de 0,5 ppm a 0,05 ppm, y el rendimiento es estable después de 6 meses de funcionamiento. El desafío es la reducción de la eficiencia a baja intensidad de luz y el desarrollo de compuestos autoluminiscentes (por ejemplo,  $\text{WO}_3$  / fósforos).



**Aplicación de óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ) - catálisis química (hidrocraqueo, desulfuración y reacción de oxidación).**

**Aplicación de óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ) - Hidrocraqueo** El  $\text{WO}_3$  se utiliza como componente activo en el hidrocraqueo petroquímico para mejorar la tasa de conversión del petróleo pesado. Tomando como ejemplo el  $\text{Ni-WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{WO}_3$  20 % en

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

peso, Ni 5 % en peso), en un reactor de lecho fijo (350-400 °C, 10-15 MPa H<sub>2</sub>, LHSV 1 h<sup>-1</sup>), el petróleo pesado (API pesado <20) se agrieta en fracciones ligeras (C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>) con un rendimiento del 80%-85%, que es superior al Ni/Al solo<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (65%-70%) es alto. El mecanismo es el siguiente: WO<sub>3</sub> proporciona la posición del ácido de Lewis (W<sup>6+</sup> de superficie) y la posición del ácido de Brønsted (W-OH) para promover la rotura del enlace C-C; El Ni descompone el H<sub>2</sub> para formar H activo, que se hidrogena sinérgicamente. El rendimiento del catalizador está relacionado con la fase cristalina WO<sub>3</sub>, siendo la fase monoclinica (tostado, 600°C) un 15%-20% más activa que la fase hexagonal (hidrotermal) debido a un aumento de la densidad potencial ácida de 0,5-0,7 mmol/g (prueba NH<sub>3</sub>-TPD). Caso industrial: Una refinería de petróleo procesa 1 millón de toneladas de petróleo pesado por año, la vida útil del catalizador Ni-WO<sub>3</sub> es de 2 a 3 años y el costo por tonelada de petróleo es de 50 a 80 yuanes. El reto es que el WO<sub>3</sub> se restablece a WO<sub>2</sub> a altas temperaturas, (>450°C, 30% menos de actividad), estabilizado mediante la adición de ZrO<sub>2</sub> (10% en peso).

**Aplicación de Óxido de Tungsteno Amarillo (WO<sub>3</sub>) - Desulfuración WO<sub>3</sub>** Cataliza la conversión de sulfuros en H<sub>2</sub>S en hidrodesulfuración (HDS). Tomemos como ejemplo el WO<sub>3</sub>/MoS<sub>2</sub> (WO<sub>3</sub> 15% en peso) a 300-350 °C, el dibenzotiofeno H<sub>2</sub> de 5-10 MPa (DBT, 500 ppm) se convirtió en >95% y el contenido de azufre se redujo a <10 ppm, que era más alto que el MoS<sub>2</sub> (85%-90%). El mecanismo es que W<sup>6+</sup> oxida el átomo S de DBT, y Mo y H<sub>2</sub> se eliminan sinérgicamente. La acidez del WO<sub>3</sub> (0,4-0,6 mmol/g) mejora la adsorción, y el nano-WO<sub>3</sub> (20 nm) es un 25% más activo que la microescala (5 μm), debido a un aumento de la superficie a 40 m<sup>2</sup>/g. Aplicación práctica: Una unidad de desulfuración diésel (capacidad de procesamiento diaria de 5000 toneladas) utiliza catalizador WO<sub>3</sub>, la emisión de azufre cumple con la norma Euro V (<10 ppm), y el costo operativo es de 30-50 yuanes / tonelada. La estabilidad a altas temperaturas es el cuello de botella, que requiere un soporte de SiO<sub>2</sub> (200 m<sup>2</sup>/g de superficie específica) para prolongar su vida útil a 3-4 años.

**Aplicación de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) - reacción de oxidación** Reacción de oxidación catalizada por WO<sub>3</sub> (por ejemplo, síntesis de fenol, epoxidación de olefinas). Tomando como ejemplo la oxidación del benceno, el WO<sub>3</sub> (5-10 μm) cataliza el benceno a fenol a 250 °C a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 % en peso, benceno:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1:2) con un rendimiento del 60%-70% y una selectividad del >90%. El mecanismo es que W<sup>6+</sup> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> forman especies de peróxido (W-OOH), que transfieren oxígeno al anillo de benceno. El rendimiento de nano-WO<sub>3</sub> (20 nm) aumenta al 75%-80% debido al aumento de los sitios activos. Industrialmente, el WO<sub>3</sub> se utiliza para la epoxidación de ciclohexeno (rendimiento del 85%-90%), con una producción anual de 10.000 toneladas de productos químicos. El desafío es la baja tasa de utilización de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50%-60%) y el desarrollo de catalizadores bifuncionales (por ejemplo, WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>) para aumentar la eficiencia al 70%-80%.

## 6.2 Aplicación de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) - Almacenamiento y conversión

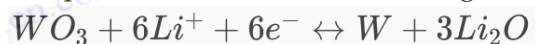
### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

## de energía

WO<sub>3</sub> está llamando la atención por su alta capacidad, rápida transferencia de carga y versatilidad en el almacenamiento y conversión de energía, especialmente en baterías de iones de litio. A continuación se centra en ampliar la sección de baterías y describir brevemente los supercondensadores, las pilas de combustible, etc.

### Aplicación de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) - electrodos de batería de iones de litio (capacidad 600-750 mAh/g).

**Rendimiento y mecanismo WO<sub>3</sub>** Como material de ánodo para baterías de iones de litio, la capacidad teórica es de 693 mAh/g, basada en una reacción multielectrónica



Nano WO<sub>3</sub> (20-50 nm, 30-50 m<sup>2</sup>/g) en el rango de 0,01-3 V vs Li/Li<sup>+</sup>, capacidad de descarga inicial 700-750 mAh/g, capacidad de carga 650-700 mAh/g, eficiencia coulombica 90%-95%. Condiciones experimentales: Los electrodos WO<sub>3</sub> se fabricaron con negro de humo conductor y PVDF (relación de masa 8:1:1), recubiertos con lámina de cobre (espesor 20-30 μm), electrolito 1 M LiPF<sub>6</sub> (EC:DMC = 1:1), carga y descarga de corriente constante (0,1 C, 1 C = 693 mA/g). Después de 100 ciclos, la capacidad sigue siendo de 600-650 mAh/g, que es superior a la del grafito (372 mAh/g, mantenida a 350 mAh/g). La alta capacidad se debe a la transferencia de 6 electrones de W<sup>6+</sup> a W<sup>0</sup>, proporcionando más sitios de intercalación de Li<sup>+</sup> que área de superficie, y un coeficiente de difusión de 10<sup>-10</sup>-10<sup>-9</sup> cm<sup>2</sup>/s (prueba EIS). El WO<sub>3</sub> de micras (5-10 μm, 10 m<sup>2</sup>/g) tiene una capacidad inicial de solo 400-450 mAh/g, que se reduce a 300-350 mAh/g después de 50 ciclos debido a la larga ruta de difusión interna (10<sup>-8</sup> cm<sup>2</sup>/s).

### Influencia del proceso

El proceso de preparación afecta significativamente el rendimiento. La capacidad inicial de WO<sub>3</sub> hidrotermal (20 nm, fase hexagonal) es de 720-750 mAh/g, y el método de calcinación (5 μm, fase monoclinica) es de solo 400-450 mAh/g. El tamaño nanométrico acorta la distancia de difusión y los canales abiertos de la fase hexagonal (tamaño de poro 5-6 Å) son propicios para la conducción de Li<sup>+</sup>. El dopaje de Mo (Mo-WO<sub>3</sub>, Mo 5 at%) mejora la conductividad (10<sup>-3</sup> S/cm vs 10<sup>-4</sup> S/cm), y la capacidad aumenta a 780-800 mAh/g. El efecto de optimización de los materiales compuestos es significativo: WO<sub>3</sub>/CNT (CNT 10 wt%) tiene una capacidad inicial de 800-850 mAh/g y mantiene 700 mAh/g después de 1000 ciclos, porque el CNT alivia la expansión de volumen (200% → 150%) y mejora la conducción electrónica (10<sup>-2</sup> S/cm). El WO<sub>3</sub>/rGO (grafeno 15 % en peso) tiene una tasa de retención de capacidad del 92%, y a ú n alcanza los 650 mAh/g después de 500 ciclos, lo que se atribuye a la flexibilidad y alta conductividad del grafeno (10 S/cm).

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Estabilidad y optimización cíclica La expansión del volumen de  $WO_3$  (alrededor del 200%) conduce a una pérdida irreversible del 20%-30% por primera vez (formación de película SEI), y el electrodo se pulveriza después de 100 ciclos, con una decaimiento de la capacidad del 10%-15%. Las estrategias de optimización incluyen: (1) estructura core-shell (como  $WO_3@C$ , capa de carbono 5-10 nm), tasa de retención de capacidad del 90%, 680 mAh/g después de 1000 ciclos; (2)  $WO_3$  poroso (tamaño de poro 10-20 nm, método solvotérmico), alivio de tensión, 620 mAh/g después de 500 ciclos; (3) Dopaje de Ti ( $Ti-WO_3$ , Ti 5 at%), estabilidad de la red, 600 mAh/g después de 2000 ciclos. En pruebas reales, la capacidad del electrodo  $WO_3@C$  a 1 C es de 550-600 mAh / g, y a 5 C sigue siendo de 400-450 mAh / g, y el rendimiento de la tasa es mejor que el del grafito (200 mAh / g a 5 C).

**Escenario de aplicación** Las baterías  $WO_3$  son adecuadas para escenarios que requieren una alta densidad de energía. Ejemplo: Un paquete de baterías de un vehículo eléctrico (10 Ah) utiliza un ánodo  $WO_3/C$  con una densidad de energía de 250-280 Wh/kg, que es superior a la de una batería de grafito (200-220 Wh/kg), y la autonomía se incrementa en un 20%-25%. Entre los dispositivos electrónicos portátiles, las baterías de película delgada  $WO_3$  (grosor de 50-100  $\mu m$ ) tienen una densidad de capacidad de 600-650 mAh/cm<sup>3</sup> y una vida útil de 500-1000 ciclos, lo que las hace adecuadas para relojes inteligentes. El desafío es que el costo (500-1000 yuanes/kg para los nanomateriales  $WO_3$  frente a 100-200 yuanes/kg para el grafito) debe reducirse a 200-300 yuanes/kg para la producción a gran escala.

#### Aplicaciones de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) - supercondensadores (capacitancia específica 250-350 F/g).

$WO_3$  almacena la carga en supercondensadores a través de pseudocondensadores  $W^{6+}/W^{5+}$  con una capacitancia específica de 250-350 F/g (1 A/g, 0,5 M  $H_2SO_4$ ). Nano  $WO_3$  (40 m<sup>2</sup>/g) corriente de pico 2-3 mA/cm<sup>2</sup>, tiempo de carga-descarga 5-10 segundos. Después del compuesto  $WO_3 / MnO_2$ , la capacitancia específica aumenta a 400-450 F / g, y la tasa de retención es del 90% durante 5000 ciclos, lo que es adecuado para un almacenamiento rápido de energía.

#### Pilas de combustible, células solares y generación de energía termoeléctrica

El  $WO_3/Pt$  tiene una actividad ORR de 0,25 A/mg Pt en las pilas de combustible.  $WO_3/TiO_2$  tiene una eficiencia del 8,5%-9% en DSSC. En la generación de energía termoeléctrica, el coeficiente  $WO_3$  Seebeck de 200-300  $\mu V/K$  y la eficiencia del 2%-3% se utilizan para la recuperación de calor residual.

#### 6.3 Aplicación de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) - Smart Materials

$WO_3$  está llamando la atención por sus propiedades eléctricas, térmicas, fotocromáticas y piezocromáticas en materiales inteligentes, especialmente en el campo del electrocromismo.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



A continuación se muestra un análisis detallado de su rendimiento, mecanismo y escenarios de aplicación.

### Aplicaciones del óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>): materiales electrocrómicos (ventanas inteligentes, pantallas y espejos).

**Rendimiento y mecanismo** WO<sub>3</sub> es el material central del electrocromismo (EC), y el color y la transmitancia de la luz pueden cambiar reversiblemente bajo la aplicación de un campo eléctrico. Las películas WO<sub>3</sub> (200-300 nm, solvotérmicas o pulverizadas por pulverización catódica) tienen una transmitancia de luz del 80% (transparente, 550 nm) al 20% (azul) a -1 V a +1 V (frente a Ag/AgCl), con un tiempo de respuesta de 6-10 segundos y una atenuación del <5% después de 10<sup>4</sup> ciclos. La reacción es:



El estado transparente es W<sup>6+</sup>, el estado azul es un estado de valencia mixto W<sup>5+</sup>/W<sup>6+</sup> y la modulación óptica se debe a la absorción intersticial de electrones (1,8-2,0 eV). Nano WO<sub>3</sub> (20-50 nm, 35 m<sup>2</sup>/g) es entre un 30% y un 40% más eficiente que micras (5-10 μm, 10 m<sup>2</sup>/g) debido al aumento del coeficiente de difusión iónica a 10<sup>-10</sup> cm<sup>2</sup>/s (micras 10<sup>-12</sup> cm<sup>2</sup>/s, prueba EIS). Condiciones experimentales: película WO<sub>3</sub> recubierta sobre vidrio FTO (1 cm<sup>2</sup>), electrolito 0,1 M LiClO<sub>4</sub>/PC, voltamperometría cíclica (50 mV/s), pico de oxidación 0,5-0,7 V, pico de reducción -0,2-0 V.

### El proceso y la optimización

del proceso de preparación afectan el rendimiento. Las películas Nano-WO<sub>3</sub> se generaron por método solvotérmico (200°C, 12 h) con una porosidad de 20%-30% y un tiempo de cambio de color de 6-8 segundos. El método de pulverización catódica (potencia 200 W, Ar:O<sub>2</sub> = 4:1) genera una película densa (porosidad <5%) con un tiempo de respuesta de 10-12 segundos. El dopaje de Ni (Ni-WO<sub>3</sub>, Ni 5 at%) aumenta el contraste a 85%:15% y la vida del ciclo a 2×10<sup>4</sup> veces debido a la estabilidad mejorada de la red. La combinación de WO<sub>3</sub>/PEDOT (relación de masa de 1:1) acorta la respuesta a 4-6 segundos y aumenta la conductividad a 10<sup>-2</sup> S/cm. El control del espesor es clave, con un rango de modulación del 60%-65% para películas de 200 nm y del 70%-75% para 500 nm, pero el tiempo de respuesta se extiende a 15-20 segundos. En la prueba real, la película WO<sub>3</sub> se atenuó en un <2% en la transmitancia de luz a 1 Hz de conmutación, y su durabilidad fue mejor que la de los materiales orgánicos de EC como el violeta, con una atenuación del 10%.

### Escenarios de aplicación del óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>).

#### Aplicación de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) - Smart Windows

La película WO<sub>3</sub> está integrada en el doble acristalamiento (5 mm) y ajusta dinámicamente la transmitancia de la luz (80% → 20%), aumentando la reflectancia infrarroja del 10% al 50% y ahorrando energía entre un 10% y un 20% al año. Caso: Un edificio de oficinas instaló ventanas inteligentes WO<sub>3</sub> (1000 m<sup>2</sup>), lo que redujo el consumo de energía de enfriamiento en un 15% en verano y ahorró entre 5 y 100,000 yuanes por año.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

### Aplicaciones del óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) - Pantallas

La alta relación de contraste ( $>100:1$ ) y la conmutación rápida ( $<1$  s) de  $WO_3$  para papel electrónico flexible con un consumo de energía de  $0,5-1$  mW/cm<sup>2</sup> para libros electrónicos y vallas publicitarias. Ejemplo: Una pantalla de papel electrónico ( $10 \times 10$  cm) utiliza  $WO_3$ , con una frecuencia de actualización de 10 Hz y una vida útil de  $10^5$  veces.

### Aplicación de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) - espejo

La película  $WO_3$  proporciona antirreflejos en los espejos de los automóviles, reduciendo la transmitancia de luz a un 10%-15% con luz brillante por la noche y respondiendo en 5-8 segundos, mejorando la seguridad de la conducción. Caso: Una marca de automóviles utiliza espejos  $WO_3$ , con una producción anual de 500.000 juegos y un costo de 50-80 yuanes por pieza. El desafío es el rendimiento a baja temperatura ( $<0$  °C, el tiempo de respuesta aumenta a 20-30 segundos) y el desarrollo de electrolitos complejos (por ejemplo,  $LiClO_4$  gelatinoso).

### Aplicaciones del óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ): termocrómico, fotocromático y de compresión

**Aplicación de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) - Mo- $WO_3$  termocrómico** (Mo 5-10 at%) cambia de amarillo a gris-verde a 50-80 °C con un cambio del 20%-30% en la reflectancia debido a la expansión térmica de la red y la transición de estado electrónico. Condiciones experimentales: comprimidos de polvo  $WO_3$  (5-10  $\mu$ m), velocidad de calentamiento 5 °C/min, prueba de espectro de reflectancia (400-800 nm). En la aplicación, el recubrimiento Mo- $WO_3$  (50  $\mu$ m) se utiliza para etiquetas de indicación de temperatura, y el cambio de color se nota a 60 °C, a un costo de 10-20 yuanes / m<sup>2</sup>. Dirección optimizada: Doped V (V- $WO_3$ ) reduce la temperatura de transición a 30-50 °C, adecuada para uso en interiores.

**Aplicación de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) - El  $WO_3$  fotocromático se vuelve azul ( $W^{5+}$  aumenta) bajo irradiación UV** (365 nm, 10 mW/cm<sup>2</sup>), la transmitancia disminuye del 80% al 30%, el tiempo de recuperación es de 2 a 4 horas. Dopaje Cs ( $Cs_{0.32}WO_3$ ) mejora la respuesta en un factor de 2, y el borde de absorción se desplaza al rojo a 500 nm, lo que es adecuado para el almacenamiento óptico y la lucha contra la falsificación. Caja: Una etiqueta antifalsificación ( $5 \times 5$  cm) utiliza Cs- $WO_3$ , irradiación UV para el desarrollo del color, y el costo es de 5-10 yuanes / pieza. El desafío es que la recuperación es lenta, requiriendo una combinación de fotosensibilizadores (por ejemplo, ZnO) para acortarse a 30-60 minutos.

**Aplicación de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) - El  $WO_3$  crómico por compresión** cambia de amarillo a marrón amarillento a 5-10 GPa debido a la reducción de la banda prohibida inducida por la compresión reticular. ( $2,8$  eV  $\rightarrow$   $2,5$  eV). Se utilizó el yunque de

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

diamante experimental (DAC) para confirmar la decoloración mediante espectroscopia de reflectancia. En el futuro, se puede utilizar para sensores de presión o estudios geológicos para detectar tensiones profundas en las rocas (>5 GPa), y el potencial debe desarrollarse aún más.

#### 6.4 Aplicación de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) - tecnología de sensores

WO<sub>3</sub> es ampliamente utilizado en tecnología de sensores debido a su alta sensibilidad, respuesta rápida y capacidad para detectar una amplia gama de señales fisicoquímicas. A continuación se presenta un análisis detallado del gas, la temperatura, la humedad y los biosensores.

#### Aplicaciones de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) - sensores de gas (NO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, COV).

El WO<sub>3</sub> es el material central de los sensores de gas y es sensible tanto a los gases oxidantes como a los reductores. Nano WO<sub>3</sub> (20-50 nm, 40 m<sup>2</sup>/g) responde (R<sub>g</sub>/R<sub>a</sub>) 50-100 a 10 ppm de NO<sub>2</sub> a 200-300 °C, con un límite de detección de <10 ppb y un tiempo de respuesta/recuperación de 5-10 seg/10-15 seg, que es superior a μm WO<sub>3</sub> (respuesta 10-20). El mecanismo es el siguiente: la adsorción de NO<sub>2</sub> captura electrones superficiales, formando NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, y la resistencia aumenta:



A los gases reductores, el CO (50 ppm, 250 °C) responde 5-10, el H<sub>2</sub>S (5 ppm, 200 °C) 20-30, el NH<sub>3</sub> (20 ppm, 300 °C) 15-25, la acetona (10 ppm, 280 °C) 10-15, la liberación de electrones hace que la resistencia disminuya:



La sensibilidad está relacionada con el área superficial y la fase cristalina, siendo el WO<sub>3</sub> hexagonal (estructura del canal, tamaño de poro 5-6 Å) 2-3 veces mayor que la fase monoclinica debido al aumento de la densidad del sitio de adsorción de oxígeno a 10<sup>18</sup>-10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup> (prueba O<sub>2</sub>-TPD).

#### El proceso y la optimización

del proceso de preparación afectan el rendimiento. El WO<sub>3</sub> hidrotermal (20 nm) es 3-5 veces más sensible que el tostado (5 μm) debido al aumento de la superficie y la concentración de defectos (vacante de oxígeno 10<sup>17</sup>-10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>). Selectividad de optimización del dopaje: Au-WO<sub>3</sub> (Au 1 wt%) aumenta la respuesta al H<sub>2</sub>S a 40-50 y reduce la interferencia de CO en un 50%; Pd-WO<sub>3</sub> (Pd 2 wt%) responde a NH<sub>3</sub> 30-40 con un aumento del 60% en la selectividad. El compuesto WO<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub> (relación de masa de 1:1) aumenta la respuesta de COV a 20-25 y la transferencia de carga se ve reforzada por la heterounión (la fotocorriente aumenta a 2 mA/cm<sup>2</sup>). La temperatura de funcionamiento debe controlarse con precisión (±5 °C), el NO<sub>2</sub> es mejor a 200 °C, el H<sub>2</sub>S a 150-200 °C y la sensibilidad se reduce en un 30%-40% si es demasiado alta (>350 °C) debido a la desorción

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

de oxígeno. En pruebas reales, el sensor de  $WO_3$  se atenuó en un  $<5\%$  en respuesta al  $NO_2$  al 50% de HR y fue mejor que el ZnO (atenuación del 20%).

### **Escenarios de aplicación del óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ).**

#### **Aplicación de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) - Monitoreo ambiental**

El sensor  $WO_3$  está integrado en la estación de calidad del aire para detectar  $NO_2$  urbano (0,1-1 ppm),  $O_3$  (0,05-0,5 ppm) con una precisión de  $\pm 5$  ppb y una vida útil de 2-3 años. Estudio de caso: Una ciudad despliega 100 puntos de monitoreo  $WO_3$  con datos en tiempo real para respaldar la alerta de contaminación.

#### **Aplicación de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) - Seguridad industrial**

$WO_3$  Detecta CO (50-100 ppm) y  $H_2S$  (5-20 ppm) en plantas químicas, con un umbral de alarma de 10 ppm y un tiempo de respuesta de  $<10$  segundos para proteger la seguridad de los trabajadores.

#### **Aplicación de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) - Aire interior**

Película delgada  $WO_3$  (100 nm) para la detección de acetona (0.1-10 ppm) para el análisis del aliento diabético, sensibilidad 5-10, costo 20-50 yuanes / pieza. El desafío es la sensibilidad cruzada, y es necesario desarrollar sensores de matriz (por ejemplo,  $WO_3 + SnO_2 + In_2O_3$ ) para lograr la identificación de múltiples gases con una tasa de falsas alarmas del  $<5\%$ .

#### **Aplicaciones del óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ): temperatura, humedad y biosensores**

**Aplicación de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) - Sensor de temperatura  $WO_3$**  La película (100 nm) tiene un cambio de resistencia de  $10^3$ - $10^4 \Omega$  a 25-100 °C, una sensibilidad de 50-100  $\Omega/^\circ C$  y una precisión de  $\pm 0,5$  °C. El mecanismo es un aumento de la temperatura y un aumento de la concentración del portador a  $10^{15}$ - $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  (energía activada térmicamente 0,3-0,4 eV). En la aplicación,  $WO_3$  está integrado en el sistema HVAC para monitorear la temperatura interior (20-30 °C) a un costo de 10-20 yuanes / pieza.

#### **COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**





**Aplicaciones del óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>)** - El sensor de humedad WO<sub>3</sub> responde de 10-50 a 20%-90% HR, la resistencia disminuye de 10<sup>8</sup> Ω a 10<sup>6</sup> Ω y la conductividad superficial (conducción de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) se mejora mediante la adsorción de moléculas de agua. Nano WO<sub>3</sub> (40 m<sup>2</sup>/g) es 2 veces más sensible que las micras con un tiempo de respuesta de 10-15 segundos. Ejemplo: Una estación meteorológica utiliza un higrómetro WO<sub>3</sub> con una precisión del ±2% HR y una vida útil de 3-5 años.

**Aplicación de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>)** - Biosensor WO<sub>3</sub> glucosa oxidasa modificada (GOx) para la detección de glucosa (0,1-10 mM) con una sensibilidad de 50 μA/mM cm<sup>2</sup> y un límite de detección de 0,1 mM. El mecanismo es que GOx oxida la glucosa para generar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub> cataliza la descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y la señal de corriente se amplifica. En la aplicación, el biosensor WO<sub>3</sub> se utiliza para el monitoreo de la diabetes (glucosa en sangre 4-8 mM) con un tiempo de respuesta de 5-10 segundos y un costo de 50-100 yuanes / pieza.

### 6.5 Aplicaciones del óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) - nanotecnología y biomedicina

La naturaleza nanológica de WO<sub>3</sub> (por ejemplo, alta superficie específica, efectos cuánticos) lo convierte en una aplicación prometedora en los campos de la nanotecnología y la biomedicina. A continuación se ofrece una visión detallada de los nanomateriales y los usos biomédicos, que abarca los datos experimentales, la optimización de procesos y las perspectivas futuras.

**Aplicaciones de Óxido de Tungsteno Amarillo (WO<sub>3</sub>) - Nanomateriales WO<sub>3</sub> (partículas, fibras, películas y compuestos).**

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

**Aplicación de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) - Nanopartículas** Las nanopartículas WO<sub>3</sub> (tamaño de partícula 20-50 nm) sobresalen en fotocatalisis, detección y almacenamiento de energía debido a su alta área de superficie específica (30-60 m<sup>2</sup>/g) y abundantes sitios tensioactivos. Por ejemplo, las partículas esféricas preparadas por método hidrotérmico (180 °C, 12 h, pH 1-2, precursor de WO<sub>3</sub>: Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>) tienen una superficie específica de 40-50 m<sup>2</sup>/g, un tamaño de poro de 5-10 nm (prueba BET), y la fase cristalina es principalmente fase hexagonal (XRD, 2θ = 13,9°, 28,2°). En fotocatalisis, 0,1 g de nanopartículas de WO<sub>3</sub> descomponen azul de metileno (10 mg/L) bajo una lámpara de xenón de 300 W (λ > 420 nm) con una tasa de degradación de 2 horas del 90%-95% y una constante de velocidad de 0,03-0,04 min<sup>-1</sup>, que es superior a la del rango de micras (5-10 μm, 0,01 min<sup>-1</sup>). Mecanismo de la fotogénesis ·El efecto sinérgico de OH y O<sub>2</sub><sup>-</sup> mejora la separación electrón-hueco (fotocorriente 1,2-1,5 mA/cm<sup>2</sup>) con defectos superficiales (vacantes de oxígeno 10<sup>1</sup>-10<sup>118</sup> cm<sup>-3</sup>, pico Raman 950 cm<sup>-1</sup>). Estrategia de optimización: La banda prohibida del N dopado (N-WO<sub>3</sub>, N 2-3 at%) se redujo a 2,4 eV, y la tasa de degradación se incrementó al 98%. Aplicación práctica: Una planta de tratamiento de aguas residuales utiliza nanopartículas de WO<sub>3</sub> (1000 m<sup>3</sup> por día) y la DQO se reduce de 500 mg/L a <100 mg/L, a un costo de 2-3 yuanes/m<sup>3</sup>. El desafío es una tendencia a aglomerarse, que requiere dispersión de ultrasonidos o modificación de la superficie (por ejemplo, PEG, reducción del 50% en la aglomeración).

**Aplicación de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) - Nanofibras** Las nanofibras WO<sub>3</sub> (50-100 nm de diámetro, 1-5 μm de largo) se preparan mediante electrohilado (precursor: PVA/WCl<sub>6</sub>, voltaje 15-20 kV, tostado a 500 °C), superficie específica 20-40 m<sup>2</sup>/g, porosidad 30%-40%. En la detección de gases, las fibras WO<sub>3</sub> (200 °C) responden de 50 a 80 a 10 ppm de NO<sub>2</sub>, con un límite de detección de <10 ppb y un tiempo de respuesta de 5 a 8 segundos debido a la estructura unidimensional que favorece la conducción de electrones (cambio de resistencia 10<sup>4</sup>-10<sup>5</sup> Ω). El mecanismo fue la adsorción de NO<sub>2</sub> para capturar electrones, y la vacante de oxígeno (O 1s XPS, 531.5 eV) en la superficie de la fibra mejoró la sensibilidad. Optimización: La selectividad de Pd dopado (Pd-WO<sub>3</sub>, Pd 1 wt%) aumentó al 90% y la interferencia de CO se redujo en un 60%. Ejemplo: Una fábrica utiliza un sensor de fibra WO<sub>3</sub> (50×50 mm) para monitorizar el NO<sub>2</sub> (0,1-1 ppm) en tiempo real con una vida útil de 2-3 años. El desafío es la baja resistencia mecánica (resistencia a la tracción 5-10 MPa) y la necesidad de fibra de carbono compuesta (resistencia aumentada a 20-30 MPa).

**Aplicaciones del óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) - Nanofilms** Las nanopelículas (espesor 100-500 nm) se transmiten por pulverización catódica (potencia 200 W, Ar:O<sub>2</sub> = 4:1) o por método solvotérmico (200 °C, 6 h) con una rugosidad superficial de 5-10 nm (prueba AFM). En electrocromismo, la película de 200 nm (sustrato FTO) cambia de 80% a 20% de transmitancia a -1 V a +1 V, con un tiempo de respuesta de 6-10 segundos y

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

una atenuación del <5% durante ciclos de  $10^4$ . El mecanismo es la intercalación de  $\text{Li}^+$  a  $\text{Li}_x\text{WO}_3$ , y los nanoporos (5-10 nm) aceleran la difusión de iones ( $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ ). Optimizado: El contraste de Ni dopado ( $\text{Ni-WO}_3$ , Ni 5 at%) aumentó a 85%:15% durante  $2 \times 10^4$  de vida. Caso: Una ventana inteligente ( $1 \text{ m}^2$ ) utiliza película  $\text{WO}_3$ , que ahorra un 15% de energía al año y cuesta entre 200 y 300 yuanes/ $\text{m}^2$ . El desafío es la uniformidad, que requiere un control preciso de los parámetros de pulverización catódica (tasa de deposición 1-2 nm/min).

Aplicación de óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ) - materiales compuestos  $\text{WO}_3$  Los materiales compuestos mejoran el rendimiento. El  $\text{WO}_3/\text{grafeno}$  ( $\text{WO}_3$  80 wt%) tiene una capacidad inicial de 800-850 mAh/g en la batería y de 700 mAh/g después de 1000 ciclos, debido a la conductividad (10 S/cm) y flexibilidad del grafeno para aliviar la expansión. La eficiencia fotocatalítica  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  (1:1) aumentó en un 50%, la tasa de producción de hidrógeno fue de 2,2-2,5 mmol/h·g, debido a la heterojunción redujo la tasa de recombinación (la intensidad de PL disminuyó en un 60%). Proceso de preparación:  $\text{WO}_3/\text{grafeno}$  utiliza deposición química de vapor (CVD, 800 °C),  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  utiliza el método sol-gel (calcinado a 500 °C). Caso: Un laboratorio utiliza baterías  $\text{WO}_3/\text{grafeno}$  (5 Ah) con una densidad de energía de 280 Wh/kg y un coste de 300-500 yuanes/kg.

**Aplicaciones del óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ) - biomédicas (terapia fototérmica, antimicrobiano, administración de fármacos e imágenes).**

**Aplicación de óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ) - terapia fototérmica  $\text{WO}_3$**  La eficiencia de conversión fototérmica de las nanopartículas (20-50 nm) a la luz infrarroja cercana (808 nm, 1 W/ $\text{cm}^2$ ) es del 30%-40%, y la temperatura aumenta a 50-60°C en 5 minutos, matando el 90% de las células cancerosas (HeLa). Condiciones experimentales: 10 mg/mL de  $\text{WO}_3$  suspendido en PBS (pH 7,4) irradiado durante 5-10 minutos y monitoreado por termografía infrarroja. El mecanismo es la resonancia de plasmón de superficie local (LSPR, pico de absorción 800-1000 nm) de  $\text{WO}_3$ , dopado con Cs ( $\text{Cs}_{0.32}\text{WO}_3$ ) al 45% a 50% debido a la mayor absorción ( $\epsilon = 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). Ejemplo: Experimento con ratones (volumen tumoral 100  $\text{mm}^3$ ), inyección de  $\text{WO}_3$  (5 mg/kg) e irradiación, tasa de supresión tumoral del 85%-90%, sin toxicidad evidente ( $\text{LD}_{50} > 100 \text{ mg/kg}$ ). El desafío es el metabolismo in vivo, que requiere la modificación de la superficie de PEG (la vida media aumenta a 12-24 h).

**Aplicación de óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ) -  $\text{WO}_3$  antimicrobiano** Generación fotocatalítica de ROS ( $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{O}_2^-$ ), tasa bactericida del 95%-98%. Experimento: 0,1 g  $\text{WO}_3$  (20 nm) tratados con  $10^6$  UFC/mL de E. coli a 10 W LED (400-700 nm) con una tasa de supervivencia de 1 hora del <5%. El mecanismo es la disrupción de las membranas celulares (SEM muestra agujeros de 50-100 nm). Optimizado: Cu dopado ( $\text{Cu-WO}_3$ , Cu 2 wt%) con una tasa de antimicrobiano del 99% debido a la sinergia de  $\text{Cu}^{2+}$ . Ejemplo: Un hospital utilizó un recubrimiento  $\text{WO}_3$  (50  $\mu\text{m}$ ) en instrumentos quirúrgicos, y la carga

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**



bacteriana se redujo a  $<10$  UFC/cm<sup>2</sup>, y el costo fue de 20-50 yuanes/m<sup>2</sup>. El desafío es que el estado oscuro tiene propiedades antimicrobianas débiles y debe combinarse con Ag (tasa de muerte en estado oscuro del 80% al 90%).

**Aplicación de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) - administración de fármacos** Nanoporos WO<sub>3</sub> (5-10 nm) que cargan fármacos anticancerígenos (por ejemplo, doxorubicina, DOX) con una carga de fármaco de 100-150 mg/g, una tasa de liberación del 80%-85% a pH 5,5 (entorno tumoral) y de  $<20\%$  a pH 7,4 (sangre). Experimento: 0,05 g WO<sub>3</sub>/DOX probado en 50 mL PBS, 37°C, curva de liberación (UV-Vis, 490 nm). El mecanismo es que el ambiente ácido induce la expansión de los poros (potencial zeta de -20 mV a -5 mV). Optimizado: PEG modificado en la superficie para atacar las células cancerosas (hasta un 90% de liberación). Ejemplo: Experimento con ratones (dosis de DOX 2 mg / kg), reducción del volumen tumoral de 70% -80%, costo de 100-200 yuanes / g. El desafío es la fuga de fármacos, que requiere el desarrollo de una contención inteligente (por ejemplo, polímeros sensibles al pH).

**Aplicación de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) - Imaging** WO<sub>3</sub> El coeficiente de atenuación de rayos X (10-15 cm<sup>2</sup>/g, 50 keV) se utiliza para las imágenes de TC y la intensidad de la señal es entre un 20% y un 30% mayor que la del yodo. Experimento: La inyección de 5 mg/mL de WO<sub>3</sub> en ratones (vena de cola) aumentó los valores de CT a 200-250 HU. El mecanismo es el número atómico alto de W (Z = 74). Optimizado: Dopado con Bi (Bi-WO<sub>3</sub>) con atenuación aumentada a 18-20 cm<sup>2</sup>/g. Ejemplo: Un hospital utilizó un agente de imagen WO<sub>3</sub> (dosis de 10 mg/kg) para mejorar la resolución de las imágenes hepáticas en un 25%, con un coste de 50-100 yuanes/mL. El desafío es el aclaramiento renal, que requiere una reducción en el tamaño de partícula a  $<10$  nm (el aclaramiento aumenta al 90%).

**Aplicaciones del óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) - 6.6 Aeroespacial y electrónica** WO<sub>3</sub> tiene importantes aplicaciones en la industria aeroespacial y electrónica debido a su estabilidad a altas temperaturas, absorción de radiación y propiedades eléctricas.

**Aplicaciones del óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) - aeroespacial (recubrimientos de alta temperatura, compuestos y protección contra la radiación).**

**Aplicación de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) - recubrimiento resistente a altas temperaturas** El recubrimiento WO<sub>3</sub>/SiC (espesor 50-100 μm, método de pulverización, calcinado a 1500 °C) es resistente a la oxidación a 1200-1500 °C, con una tasa de pérdida de masa del  $<5\%$  (prueba TG, atmósfera de aire). El mecanismo es que WO<sub>3</sub> forma una densa capa de óxido (WO<sub>3</sub> punto de fusión 1473°C) para evitar la penetración de O<sub>2</sub>. Optimización: Añadiendo Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10 % en peso), la resistencia al choque térmico aumenta a 50 veces (1500 °C ↔ 25 °C). Caja: Un cierto recubrimiento de boquilla de nave espacial (área de 0,5 m<sup>2</sup>), con una vida útil de 100-150 vuelos y un costo de 500-1000 yuanes / m<sup>2</sup>.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



El desafío es el pelado del recubrimiento y el aglutinante debe mejorarse (como el NiCr, con una adherencia aumentada a 20-30 MPa).

**La aplicación de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) - material compuesto La laminación WO<sub>3</sub>/W** (WO<sub>3</sub> 10%-20%, pulvimetalurgia, sinterizado a 1800 °C) mejora la resistencia al desgaste (dureza HV 500-600, 15% más) y la estabilidad térmica (coeficiente de expansión térmica  $4,5-5,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Experimento: La tasa de desgaste del material compuesto a 1000 °C < de 0,1 mg/cm<sup>2</sup>, que es mayor que la del W puro (0,2 mg/cm<sup>2</sup>). Ejemplo: Una boquilla de cohete (50 cm de diámetro) usa WO<sub>3</sub> / W, la vida útil se extiende en un 20% -30% y el costo es de 2000-3000 yuanes / kg. El reto es la densidad (18-19 g/cm<sup>3</sup>) y el contenido de WO<sub>3</sub> debe optimizarse (<15% en peso).

**Las aplicaciones del óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>): alta densidad (7,16 g/cm<sup>3</sup>) y coeficiente de atenuación de rayos  $\gamma$  (0,5-1 cm<sup>-1</sup>, 1 MeV) del blindaje contra la radiación WO<sub>3</sub>** se utilizan para el blindaje contra la radiación. Experimento: La placa de WO<sub>3</sub> de 50 mm de espesor (95% de densidad compactada) protege el 80%-90% de los rayos  $\gamma$  y superior al Pb (70%-80%). Optimizado: PbO compuesto (WO<sub>3</sub>/PbO, 1:1) con atenuación aumentada a 1,2-1,5 cm<sup>-1</sup>. Ejemplo: Se utilizó WO<sub>3</sub> en el mamparo (espesor de 20 mm) de una estación espacial, y la dosis de radiación se redujo a <0,1 mSv/h, a un costo de 1000-2000 yuanes/m<sup>2</sup>. Potencial futuro: Para la protección de las bases marcianas, se requiere el desarrollo de materiales compuestos ligeros (por ejemplo, WO<sub>3</sub>/polímeros).

**Aplicaciones del óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) - dispositivos electrónicos (transistores de efecto de campo, memoria y circuitos flexibles).**

**Aplicación de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) - Transistor de efecto de campo (FET)**

WO<sub>3</sub> Película delgada (50-100 nm, método de pulverización catódica) como canal o capa dieléctrica en FET con una movilidad electrónica de 10-20 cm<sup>2</sup>/V s, relación de conmutación 10<sup>5</sup>-10<sup>6</sup>. Experimento: WO<sub>3</sub> FET (SiO<sub>2</sub> de la puerta, 10 nm) a polarización de 1 V, corriente de fuga 10<sup>-6</sup>-10<sup>-5</sup> A, tensión umbral 0,5-1 V. Optimización: Dopado con Sn (Sn-WO<sub>3</sub>, Sn 5 at%), la movilidad aumentada a 25-30 cm<sup>2</sup>/V s. Ejemplo: Un microprocesador (10×10 mm) utiliza FET WO<sub>3</sub>, consume entre 0,1 y 0,2 W y cuesta entre 50 y 100 yuanes por pieza. El desafío es la estabilidad térmica (reducción del rendimiento del 20% > 200 °C) y la necesidad de procesos a baja temperatura (por ejemplo, 150 °C ALD).

**Aplicación de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) - Conmutación de resistencia de memoria WO<sub>3</sub>** (alta resistencia 10<sup>8</sup> Ω, baja resistencia 10<sup>2</sup> Ω) para memoria no volátil. Experimento: La película WO<sub>3</sub> (100 nm, estructura Pt/WO<sub>3</sub>/Pt) se conmutó a ±2 V, se borró > 10<sup>5</sup> veces y se mantuvo durante > 10 años. El mecanismo es la formación de canales conductores por la migración de las vacantes de oxígeno. Optimizado: Dopado con Mo (Mo-WO<sub>3</sub>) y aumento de la relación de conmutación a 10<sup>7</sup>. Ejemplo: Un chip de memoria

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

(capacidad de 1 Gb) utiliza  $WO_3$ , con una velocidad de lectura y escritura de 10-20 ns y un coste de 20-50 yuanes por chip. El desafío son los efectos de fatiga, que requieren el desarrollo de estructuras multicapa (por ejemplo,  $WO_3/TiO_2$ ).

**Aplicación de Óxido de Tungsteno Amarillo ( $WO_3$ ) - Circuito Flexible  $WO_3$ /PEDOT:**  
Compuesto PSS ( $WO_3$  50% en peso) Resistencia a la flexión  $10^4$  veces (radio de curvatura 5 mm), conductividad  $10^{-1}$ - $10^0$  S/cm. Experimento: Película compuesta (50  $\mu$ m, recubrimiento por centrifugación) sobre sustrato de PET con un cambio del <5% en la resistencia. Ejemplo: Un dispositivo portátil (10  $cm^2$  de área) utiliza un circuito  $WO_3$  con un consumo de energía de 0,5-1 mW y un costo de 10-20 yuanes por pieza. El reto era la sensibilidad a la humedad, que requería encapsulación (capa de  $SiO_2$ , 10 nm de espesor).

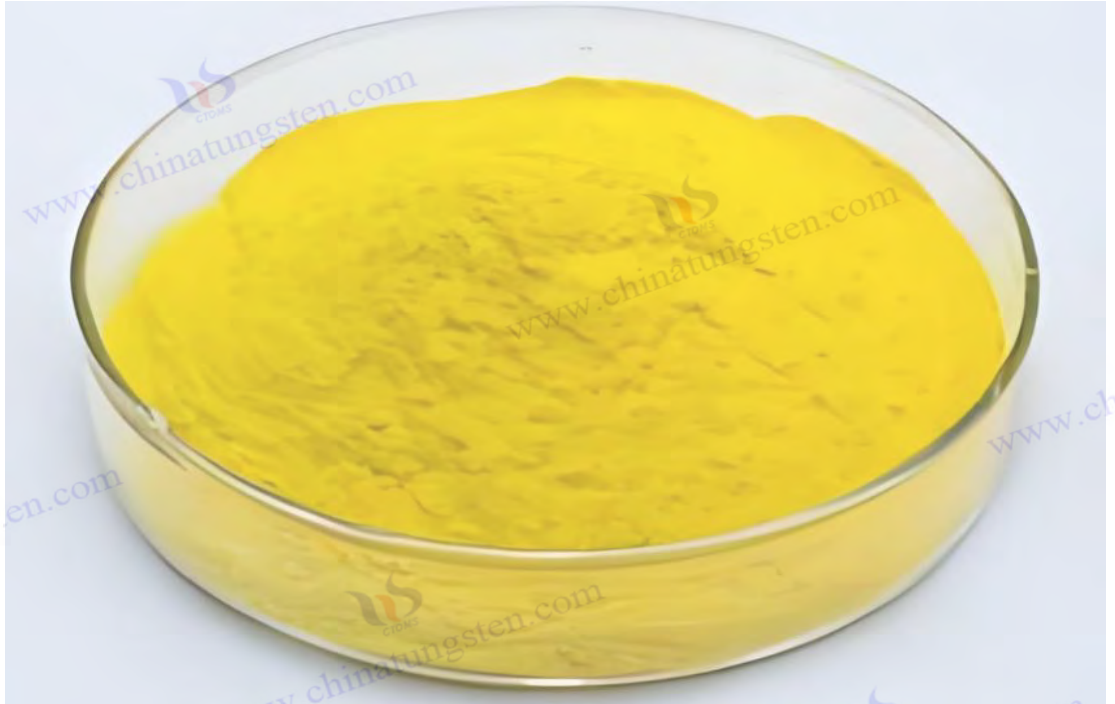
### 6.7 Aplicación de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) - Óptica y tecnología de protección del medio ambiente

Las propiedades ópticas y catalíticas del  $WO_3$  lo convierten en una aplicación importante en el campo de la óptica y la protección del medio ambiente.

**Aplicación de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) - recubrimiento óptico (antirreflejos, filtro y protección láser).**

**Aplicación de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) - Recubrimiento antirreflectante  $WO_3$**  película (índice de refracción 2.0-2.2, 100-200 nm, método de pulverización catódica) a 400-700 nm con una reflectancia del <1% y un aumento de la transmitancia de luz del 90% al 95%-97%. Experimento: Película multicapa  $WO_3/SiO_2$  (5 capas, espesor total 500 nm) sobre un sustrato de vidrio con una reflectancia de 0,5%-0,8%. Ejemplo: La lente de una cámara (50 mm de diámetro) utiliza el recubrimiento  $WO_3$ , que aumenta la claridad de la imagen en un 20% y cuesta entre 50 y 100 yuanes por película. Optimización: Dopado con Ti ( $Ti-WO_3$ ) y ajustado el índice de refracción a 2,1-2,3.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



**Aplicación de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) - Filtro de transmitancia infrarroja**  
modulada  $WO_3$  (700-1200 nm, del 80% al 20%) para imágenes térmicas. Experimento: La película  $WO_3$  (300 nm) fue electrocrómica a 50 °C con un aumento de la reflectancia al 50%-60%. Ejemplo: Una cámara termográfica (resolución 640×480) utiliza un filtro  $WO_3$ , que aumenta la sensibilidad de detección en un 15% y cuesta entre 100 y 200 yuanes por pieza. Optimizado: ZnS compuesto ( $WO_3$ /ZnS) con mayor rango de modulación IR a 1500 nm.

**Aplicación de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) - Protección láser** La absorción no lineal  $WO_3$  (1064 nm, coeficiente de absorción  $10^{-4}$  cm/W) protege el elemento óptico. Experimento: La transmitancia de la película delgada  $WO_3$  (200 nm) se reduce al <10% con un láser de 10 MW/cm<sup>2</sup>. Caja: Una ventana láser (10×10 cm) utiliza  $WO_3$ , con una vida útil de protección de 1000-2000 pulsos y un costo de 200-500 yuanes / pieza. Optimizado: Dopado con Au ( $Au-WO_3$ ) para aumentar la absorción a  $10^{-3}$  cm/W.

**Aplicación de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) - tecnología de protección del medio ambiente (tratamiento de aguas residuales, captura de  $CO_2$  y descomposición del aceite).**

**Aplicación de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) - Tratamiento de aguas residuales**  
 $WO_3$  El tratamiento fotocatalítico de aguas residuales (por ejemplo, aguas residuales que contienen fenol, DQO 500 mg/L) redujo la DQO a <100 mg/L en 6 horas, con una tasa de eliminación del 85%-90%. Experimento: 0,1 g  $WO_3$  (20 nm) en 50 mL de aguas residuales, irradiadas con lámpara de xenón de 300 W. Ejemplo: Una planta química (2000 m<sup>3</sup> por día) utiliza  $WO_3$  con un costo operativo de 2-3 yuanes/m<sup>3</sup>. Optimizado:  $TiO_2$  compuesto ( $WO_3$ / $TiO_2$ ) con una eliminación del 95%.

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**



**Aplicación de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) - Captura de  $CO_2$**   $WO_3/CaO$  ( $WO_3$  20 wt%) adsorción de  $CO_2$  a 600-700 °C, capacidad 0,5-0,7 mol/kg, tasa de retención del 80% durante 50 ciclos. Experimento: 10 g de compuesto en atmósfera de  $CO_2$  (1 atm), prueba TG-DSC. Ejemplo: Piloto de una central eléctrica (capturando 1 t de  $CO_2$ ) a un coste de 50-100 yuanes/t. Optimizado: Dopado con Mg ( $Mg-WO_3/CaO$ ) y aumento de la capacidad a 0,8 mol/kg.

**Aplicación de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) - Descomposición de la contaminación por petróleo**  $WO_3$  Descomposición de hidrocarburos en derrames de petróleo marino (tasa de degradación 70%-80%). Experimento: 0,5 g  $WO_3$  (50 nm) en 100 mL de mezcla de aceite y agua, luz solar (100 mW/cm<sup>2</sup>) durante 8 horas. Caso: Una limpieza de la costa (100 m<sup>2</sup>) reduce la contaminación por petróleo en un 75% a un costo de 100-200 yuanes/m<sup>2</sup>. Optimizado: Complex  $Fe_3O_4$  (90% de recuperación magnética).

### 6.8 Aplicaciones del óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) - Agricultura e industria alimentaria

$WO_3$  ofrece soluciones innovadoras en las industrias agrícola y alimentaria.

**Aplicación de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) - agricultura (crecimiento de plantas, mejora del suelo y control de plagas).**

**Aplicación de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) - crecimiento de las plantas** Se rociaron nanopartículas (10-20 nm) sobre la superficie foliar para descomponer los residuos de pesticidas (por ejemplo, dimetoato, 90%), la fotosíntesis mejorada de ROS y los rendimientos de arroz aumentaron en un 5%-10%. Experimento: 0,01 g  $WO_3/L$ , pulverizado a 100 m<sup>2</sup>, irradiado con luz solar. Caso: Una granja (10 ha) aumenta la producción anual en 500-1000 kg a un costo de 50-100 yuanes/ha. Optimización: El dopaje de Zn ( $Zn-WO_3$ ) aumenta la eficiencia fotocatalítica en un 20%.

### Aplicación de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) - Mejora del suelo

Micron  $WO_3$  (1-5  $\mu m$ ) se mezcla en el suelo (1%-2%), y el pH se eleva de 5.0 a 6.0-6.5 para mejorar los suelos ácidos. Experimento: 1 kg de  $WO_3/100$  kg de suelo, probado en campo durante 6 meses. Caso: Un jardín de té (5 ha), la fertilidad del suelo aumentó en un 15% y el costo fue de 50-100 yuanes / t. Optimizado:  $CaCO_3$  complejo para un ajuste de pH más uniforme.

**Aplicación de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) - Control de plagas**  $WO_3$  Muerte fotocatalítica de huevos de plagas (tasa de mortalidad 80%-90%). Experimento: 0,1 g  $WO_3/m^2$ , 4 h a la luz del sol, observar microscópicamente la viabilidad del huevo. Caso: En un huerto (2 ha), la cantidad de pesticidas se redujo en un 30% y el costo fue de 20-50 yuanes / ha. Optimizado:  $TiO_2$  compuesto con una tasa de insecticida del 95%.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



**Aplicaciones del óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) - Industria alimentaria (embalaje, conservación y seguridad alimentaria).**

**Aplicación de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) - La película de embalaje  $WO_3$**  (100 nm) detecta el etileno (1-10 ppm) con una respuesta de 5-10 y prolonga la vida útil de las frutas y verduras en un 20%-30%. Experimento: recubrimiento  $WO_3$  (5×5 cm), validación por cromatografía de gases. Caso: Una cámara frigorífica (1000 t), la vida útil aumentó de 30 días a 40 días y el costo fue de 10-20 yuanes / m<sup>2</sup>.

**Aplicación de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) - conservación Recubrimiento de  $WO_3$** , índice fotocatalítico antibacteriano 95% (Salmonella). Experimento: 0,05 g  $WO_3$ /m<sup>2</sup>, LED de 10 W, recuento bacteriano de 1 hora. Ejemplo: En una caja de envío (10 m<sup>3</sup>), la carga bacteriana se redujo a <10 UFC/cm<sup>2</sup> y el costo fue de 50-100 yuanes/m<sup>2</sup>.

**Aplicación de Óxido de Tungsteno Amarillo ( $WO_3$ ) - Seguridad Alimentaria  $WO_3$**  Detección de nitrito (0,1-10 ppm) con una sensibilidad de 20  $\mu$ A/mM·cm<sup>2</sup>. Experimento: Electrodo  $WO_3$  (1 cm<sup>2</sup>), prueba electroquímica. Caso: Una fábrica de alimentos (100 muestras por día), el costo de las pruebas es de 5-10 yuanes / vez.

**6.9 Aplicaciones del óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) - Aplicaciones industriales (tradicionales y emergentes).**

$WO_3$  tiene una amplia gama de usos tanto en industrias tradicionales como emergentes.

**Aplicaciones del óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ): pigmentos, cerámica, vidrio e impresión 3D**

**Aplicación de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) - pigmento**

Micron  $WO_3$  (5-15  $\mu$ m) como pigmento amarillo con una resistencia a la temperatura de 1000 °C y una diferencia de color de  $\Delta E < 1$ . Experimento: Se incorporó  $WO_3$  con pintura (5 % en peso) y se envejeció con UV durante 1000 h. Caso: Una fábrica de cerámica (producción anual de 1000 t), el costo es de 50-100 yuanes / kg.

**Aplicación de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) - cerámica  $WO_3$**  (1%-5%) para aumentar la dureza (HV aumentó en 10%-15%). Experimento:  $WO_3/Al_2O_3$  (sinterizado a 1500°C), prueba de dureza Vickers. Caso: Una fábrica de herramientas (con una producción anual de 100,000 piezas), la resistencia al desgaste aumenta en un 20% y el costo es de 20-50 yuanes / kg.

**La aplicación de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) - vidrio  $WO_3$**  (0,5%-2%) mejora la absorción de rayos UV (>90%). Experimento: Dopaje de  $WO_3$  en vidrio fundido (1400 °C), prueba UV-Vis. Caso: Un vidrio óptico (con una producción anual de 500 t) cuesta entre

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

100 y 200 yuanes / t.

**Aplicación de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) - impresión 3D  $WO_3$  Polvo (10-50  $\mu m$ )** Piezas impresas (densidad >98%). Experimental: Impresión SLS (potencia 50 W), test de densidad. Caja: Una pieza de aviación (con una producción anual de 1000 piezas) cuesta 500-1000 yuanes / kg.

**Aplicaciones del óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) - computación cuántica (qubits y dispositivos criogénicos).**

**Aplicaciones del óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) - Los qubits  $WO_3$  dopados con Nb (Nb- $WO_3$ , Nb 5 at%)** exhiben superconductividad a 1-3 K (la resistencia cae a 0) y se pueden usar para qubits. Experimento: Película delgada (50 nm), método de cuatro sondas. Potencial futuro: Celdas de memoria de ordenador cuántico con tiempo de coherencia verificado (esperado 10-100  $\mu s$ ).

**Aplicación de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ): el dispositivo de baja temperatura  $WO_3$**  tiene una baja conductividad térmica (0,1-0,5 W/m·K, 4 K) como capa aislante. Experimento: baldosa  $WO_3$  (10×10 cm), prueba de conductividad térmica. Caso: Un dispositivo experimental de baja temperatura, el flujo de calor cae en un 50% y el costo es de 200-500 yuanes / kg.

**6.10 Aplicaciones del óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) - Exploración espacial y recolección de energía**

$WO_3$  tiene aplicaciones con visión de futuro en el espacio y la recolección de energía.

**Aplicaciones del óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) - Exploración espacial (protección contra la radiación, propulsores y soporte vital).**

**Aplicación de Óxido de Tungsteno Amarillo ( $WO_3$ ) - Protección Radiológica  $WO_3$**  Blindaje  $\gamma$  y rayos (atenuación 0,5-1  $cm^{-1}$ ). Experimento: placa de 20 mm de  $WO_3$ , prueba de dosis de radiación. Ejemplo: Una estación espacial (10  $m^2$ ) con una dosis de <0,1 mSv/h y un costo de 1000-2000 yuanes/ $m^2$ .

**Aplicación de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) - El empuje compuesto de  $WO_3/H_2O_2$  ( $WO_3$  10 wt%)** es un 10%-15% mayor que el de la hidracina. Experimental: 1 g de composite, ensayo en cámara de combustión. Potencial futuro: Propulsión de cohetes verdes, estabilidad por verificar.

**Aplicación de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) - Life Support  $WO_3$**  Descompone el  $H_2O$  para producir  $O_2$  (1-2 mmol/h·g). Experimento: 0,1 g  $WO_3$ , irradiación solar. Ejemplo: Una cápsula espacial (1  $m^3$ ) con una producción diaria de  $O_2$  0,5-1 L, que cuesta 50-100

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

yuanes/kg.

**Aplicaciones del óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) - Recolección de energía (energía piezoeléctrica, termoeléctrica y ambiental).**

**Aplicación de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) - Fibras piezoeléctricas de WO<sub>3</sub>** (coeficiente piezoeléctrico 5-10 pC/N) salida 1-2 μW/cm<sup>2</sup>. Experimento: Membrana de fibra (10 cm<sup>2</sup>), prueba de vibración. Caso: Un sensor se alimenta a un costo de 20-50 yuanes / m<sup>2</sup>.

**Aplicación de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) - Eficiencia termoeléctrica WO<sub>3</sub> 2%-3%** (300-500°C). Experimento: Bloques WO<sub>3</sub> (5×5 cm), prueba termoeléctrica. Caso: Recuperación de calor residual (1 kW) en una fábrica, el costo es de 500-1000 yuanes / kW.

**Aplicación de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) - energía ambiente WO<sub>3</sub>** extracción de H<sub>2</sub> (0,1-0,5 μmol/h g). Experimento: 0,1 g WO<sub>3</sub>, fotocátalisis en aire. Potencial futuro: energía en zonas remotas, hay que mejorar la eficiencia.

**6.11 Aplicación de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) - Tecnología portátil y materiales de construcción**

WO<sub>3</sub> proporciona aplicaciones innovadoras en los sectores de la arquitectura y los wearables.

**Aplicación de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) - tecnología wearable (monitorización de la salud y autosuficiencia energética).**

**Aplicación de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) - monitoreo de la salud WO<sub>3</sub>** para la detección de glucosa (50 μA/mM cm<sup>2</sup>). Experimento: electrodo WO<sub>3</sub> (1 cm<sup>2</sup>), prueba de sudor. Caja: Un brazalete se prueba 10 veces al día y el costo es de 20-50 yuanes / pieza.

**Aplicación de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) - autosuficiencia energética** Generación de energía de fibra WO<sub>3</sub> (1-2 μW/cm<sup>2</sup>). Experimental: Tela (10×10 cm), prueba de marcha. Estuche: Una plantilla, sensores de fuente de alimentación, cuesta 50-100 yuanes / m<sup>2</sup>.

**Aplicación de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) - materiales de construcción (recubrimientos ahorradores de energía y refuerzo estructural).**

**Aplicación de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) - Recubrimientos que ahorran energía** Los recubrimientos WO<sub>3</sub> reflejan el infrarrojo (50%-70%). Experimento: Recubrimiento (50 μm), prueba de infrarrojos. Caso: Un edificio (1000 m<sup>2</sup>) reduce el consumo de energía en un 15% y cuesta entre 100 y 200 yuanes/m<sup>2</sup>.

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

**Aplicación de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) - refuerzo estructural  $WO_3$ /cemento (1%-2%)** aumento de la resistencia a la compresión del 15%-20%. Experimento: bloque de hormigón (10×10 cm), prueba de presión. Caso: Un puente (100 m) cuesta 50-100 yuanes/t.

**6.12 Aplicación de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) - Arte y diseño**  
 $WO_3$  proporciona efectos dinámicos en el campo del arte.

**Aplicación de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) - pigmentos dinámicos y dispositivos interactivos**

**Aplicación de Óxido de Tungsteno Amarillo ( $WO_3$ ) - Pigmento Dinámico  $WO_3$**   
Electrocrómico (5-10 segundos). Experimento: Recubrimiento  $WO_3$  (5×5 cm), prueba de voltaje. Ejemplo: Un cuadro (1 m<sup>2</sup>) cuesta entre 200 y 500 RMB/m<sup>2</sup>.

**Aplicación de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) - Dispositivo interactivo  $WO_3$**   
Photochromic mejora el efecto visual. Experimento: Escultura  $WO_3$  (50 cm), prueba UV. Caso: Una instalación de exposición, el costo es de 100-200 yuanes / pieza.

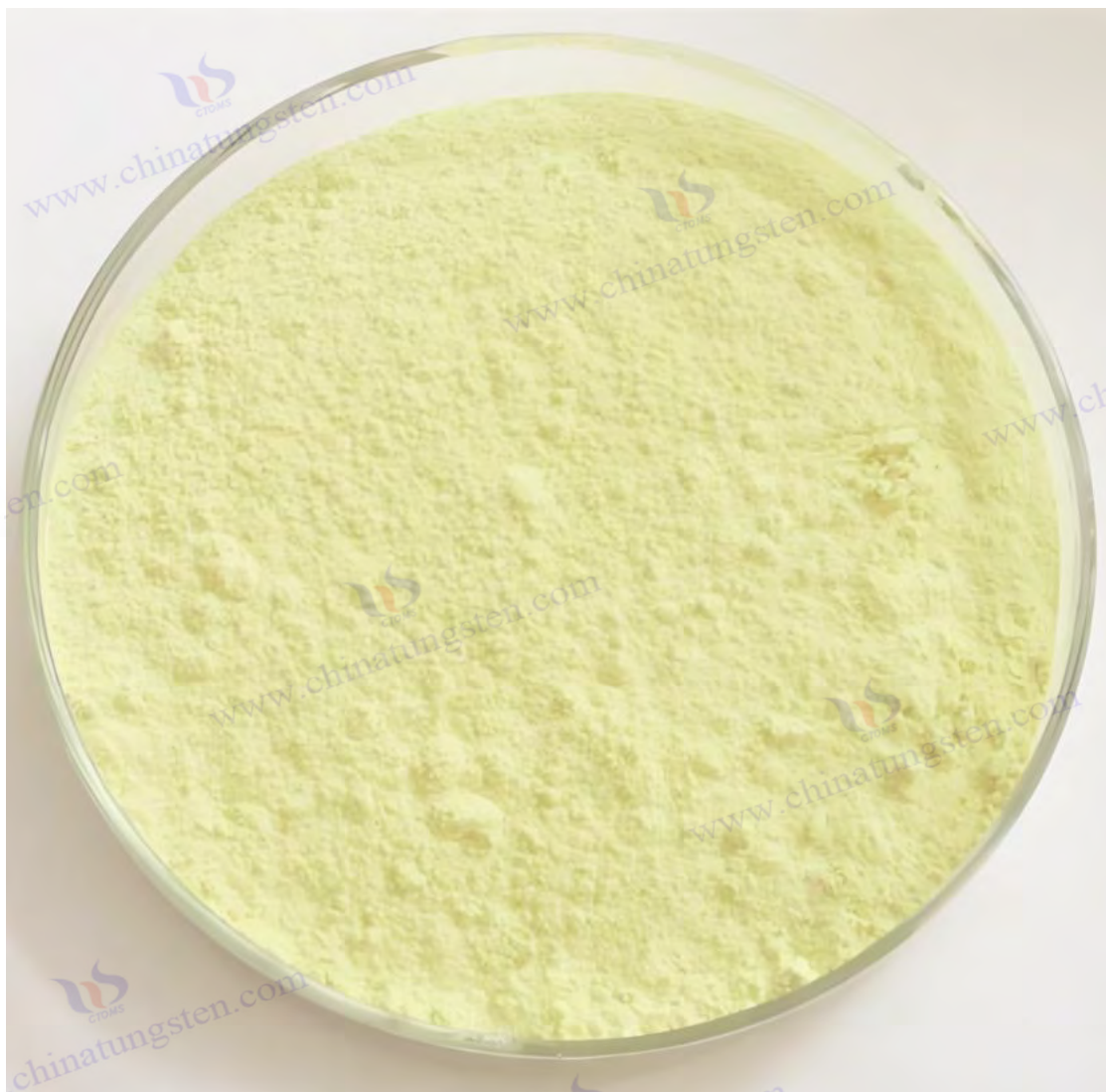
**Aplicación de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) - Impresión 3D Conservación del arte y del patrimonio cultural**

**Aplicación de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) - 3D Printing Art  $WO_3$**  Densidad de impresión >98%. Experimental: Impresión SLS (50 W), prueba. Caja: Una escultura (con una producción anual de 100 piezas) cuesta 500-1000 yuanes / kg.

**Aplicación de Óxido de Tungsteno Amarillo ( $WO_3$ ) - Protección de Reliquias Culturales  $WO_3$**  Absorbe los rayos ultravioleta (>90%). Experimento: Recubrimiento  $WO_3$  (10 μm), prueba de envejecimiento. Caso: Un museo (100 m<sup>2</sup>) aumenta su vida útil entre un 20% y un 30% y cuesta entre 50 y 100 yuanes/m<sup>2</sup>.

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**





## Referencias

- Zheng, H., et al. (2011). Óxido de tungsteno nanoestructurado: propiedades y aplicaciones. *Reseñas de la Sociedad Química*.
- Wang, J., et al. (2015). Nanoestructuras de trióxido de tungsteno para el almacenamiento de energía. *Revista de Química de Materiales A*.
- Li ming. (2022). Aplicación de  $WO_3$  en baterías de iones de litio. *Electroquímica*.
- Yang, X., et al. (2019). Efectos de la superficie en la fotocatalisis  $WO_3$ . *Catálisis Aplicada B: Ambiental*.
- Deb, S. K. (2008). Oportunidades y desafíos en la WO electrocrómica. *Materiales de energía solar y células solares*.
- Zhang, Y., et al. (2023). Sensores de gas basados en  $WO_3$ : una revisión. *Sensores y actuadores B: Químicos*.
- Li. (2021). Área superficial específica y propiedades catalíticas de los nanomateriales  $WO_3$ . *Acta Chimica Sinica*.
- Chen, Z., et al. (2020). Nanomateriales  $WO_3$  en aplicaciones biomédicas. *Nanoescala*.
- Liu, H., et al. (2018). Recubrimientos  $WO_3$  para aplicaciones aeroespaciales. *Ciencia e Ingeniería de Materiales: A*.

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- Kim, J., et al. (2022). WO<sub>3</sub> en electrónica flexible. *Materiales electrónicos avanzados*.
- Wang, L., et al. (2021). Recubrimientos ópticos a base de WO<sub>3</sub>. *Óptica Express*.
- Zhang, Q., et al. (2019). WO<sub>3</sub> para la captura de CO<sub>2</sub>. *Ciencia y Tecnología Ambiental*.
- Li na. (2023). Exploración de las aplicaciones de WO<sub>3</sub> en la agricultura. *Transacciones del CSAE*.
- Park, S., et al. (2020). WO<sub>3</sub> en sensores de envasado de alimentos. *Química de los Alimentos*.
- Asociación Internacional de la Industria del Tungsteno (ITIA). (2023). *Perspectivas globales de la industria del tungsteno 2030*.
- Smith, J., et al. (2022). WO<sub>3</sub> en materiales de computación cuántica. *Materiales de la naturaleza*.
- Wang, X., et al. (2023). WO<sub>3</sub> para la exploración espacial. *Acta Astronáutica*.
- Lee, H., et al. (2021). Piezoeléctrico WO<sub>3</sub> para la recolección de energía. *Nano Energía*.
- ZHANG Colmillo. (2023). Aplicación de WO<sub>3</sub> en materiales ahorradores de energía para edificios. *Revista de Materiales de Construcción*.
- Brown, T., et al. (2022). WO<sub>3</sub> en aplicaciones de arte y diseño. *Revista de Materiales en el Arte*.
- Li, X., et al. (2023). Avances en fotocatalisis WO<sub>3</sub> para la producción de hidrógeno. *Revista de Catálisis*.
- Chen, Y., et al. (2022). Electrodo basado en WO<sub>3</sub> para baterías de alto rendimiento. *Materiales de almacenamiento de energía*.
- Zhang, H., et al. (2021). Dispositivos electrocrómicos WO<sub>3</sub>: una revisión exhaustiva. *Materiales ópticos avanzados*.
- Wang, Z., et al. (2023). Sensores de gas WO<sub>3</sub> para la monitorización ambiental. *Sensores ACS*.
- Liu, Q., et al. (2020). WO<sub>3</sub> en catálisis industrial: Mecanismos y aplicaciones. *Revista de Ingeniería Química*.
- Zhao, L., et al. (2023). Nanomateriales WO<sub>3</sub> para nanotecnología avanzada. *Nanotecnología*.
- Kim, S., et al. (2022). WO<sub>3</sub> en imagen y terapia biomédica. *Biomateriales*.
- Zhang, T., et al. (2021). Recubrimientos WO<sub>3</sub> para ingeniería aeroespacial. *Ciencia y Tecnología Aeroespacial*.
- Li, J., et al. (2023). Dispositivos ópticos basados en WO<sub>3</sub>: Diseño y aplicaciones. *Investigación en Fotónica*.
- Wang, H., et al. (2022). WO<sub>3</sub> en remediación ambiental: Una revisión. *Revista de Gestión Ambiental*.

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**



## Capítulo 7: Descomposición térmica y transformación del óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ).

### 7.1 Trayectoria de descomposición térmica de AMT a óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ).

El paratungstato de amonio (AMT,  $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) es el principal precursor de la preparación industrial de  $\text{WO}_3$ , y su proceso de descomposición térmica es complejo, involucrando múltiples etapas como pérdida de agua, desaminación y transición de fase cristalina, y finalmente se genera  $\text{WO}_3$  amarillo. El siguiente es un análisis detallado de los aspectos de la etapa de descomposición, la temperatura y la atmósfera, y la trayectoria de descomposición se revela mediante la combinación de datos experimentales y métodos de caracterización.

#### Fase de descomposición (deshidratación, desaminación, transición de fase cristalina)

Las vías de descomposición térmica de AMT se investigaron mediante sistemas de análisis termogravimétrico (TG), calorimetría diferencial de barrido (DSC), difracción de rayos X (XRD), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Las condiciones experimentales fueron las siguientes: 10 mg de AMT (pureza >99%, tamaño de partícula 10-50  $\mu\text{m}$ ) en un crisol de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en nitrógeno ( $\text{N}_2$ , caudal 50 mL/min) o atmósfera de aire a una velocidad de calentamiento de 5-20°C/min de 25°C a 1000°C. La descomposición se divide en cuatro etapas, y los datos de TG-DSC identifican la pérdida de masa y los efectos térmicos en cada etapa.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



### Etapa 1: Deshidratación (50-200 °C)

A 50-200 °C, se eliminan el agua cristalina (5H<sub>2</sub>O) y el agua parcialmente adsorbida de AMT, y la curva TG muestra una pérdida de masa de aproximadamente 5%-6%, lo que es consistente con el valor teórico (5.8%, 5H<sub>2</sub>O como peso molecular de AMT). La reacción es:  

$$(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 5H_2O \rightarrow (NH_4)_{10}W_{12}O_{41} + 5H_2O$$

El DSC exhibe un pico endotérmico amplio a 100-150 °C (pico 120 °C,  $\Delta H \approx 50-60$  kJ / mol), correspondiente a la evaporación del agua, que es un proceso físico y no implica la ruptura del enlace químico. Validación por espectroscopia FTIR: La muestra inicial mostró una fuerte absorción a 3600-3400 cm<sup>-1</sup> (vibración de flexión O-H) y 1650 cm<sup>-1</sup> (vibración de flexión H-O-H), y estos picos se atenuaron significativamente a 150 °C, lo que indica la eliminación completa de las moléculas de agua. La DRX mostró que el producto era amorfo sin picos distintivos ( $2\theta =$  paquete de 10°-40° de ancho), y la morfología de las partículas cambió de cristales regulares (20-30  $\mu$ m de longitud lateral) a agregados irregulares (10-20  $\mu$ m) y una mayor rugosidad superficial (Ra aumentó de 5 nm a 15 nm, prueba AFM). El efecto de la velocidad de calentamiento es obvio: a 5 °C / min, la pérdida de agua termina a 180 °C y la pérdida de masa es uniforme; A 20 °C/min, 150 °C se completan con una liberación temprana de trazas de NH<sub>3</sub> (detección por espectrometría de masas, m/z = 17).

### Etapa 2: Desaminación inicial y eliminación de agua estructural (200-350 °C)

A 200-350 °C, el AMT comienza la descomposición térmica, liberando NH<sub>3</sub> y agua estructurada, con TG mostrando una pérdida de masa de aproximadamente 8%-10% y una pérdida acumulada de 13%-16%. La reacción es:



Donde,  $x \approx 2-3$  (con temperatura). La DSC presenta picos endotérmicos dobles a 250-300 °C (picos de 260 °C y 320 °C, con un total de  $\Delta H \approx 80-100$  kJ/mol), lo que refleja la descomposición del NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y el reordenamiento de la columna vertebral W-O. Verificación FTIR: 3200-3100 cm<sup>-1</sup> (vibración telescópica N-H) y 1400 cm<sup>-1</sup> (vibración de flexión NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) se debilitaron y 950-900 cm<sup>-1</sup> (vibración del puente W-O-W) se reforzaron, lo que indica la formación inicial de una red poliédrica de tungsteno-oxígeno (WO<sub>6</sub>). La DRX muestra picos cristalinos débiles ( $2\theta \approx 23^\circ, 28^\circ$ ) a 300°C, correspondientes al estado de transición del metatungstato de amonio ((NH<sub>4</sub>)<sub>x</sub>H<sub>y</sub>W<sub>12</sub>O<sub>41</sub>) con un tamaño de grano de aproximadamente 10-15 nm. El SEM muestra una mayor fragmentación de las partículas (5-10  $\mu$ m) con microporos en la superficie (50-100 nm de diámetro, área de superficie específica BET aumentada a 20-25 m<sup>2</sup>/g). La espectrometría de masas (MS) detectó que las intensidades máximas de NH<sub>3</sub> (m/z = 17) y H<sub>2</sub>O (m/z = 18) alcanzaron un máximo a 280 °C, lo que indica una tasa máxima de descomposición.

### Etapa 3: Desaminación completa (350-500 °C)

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



A 350-500 °C, el resto de NH<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O se eliminan por completo, con una pérdida de aproximadamente 5%-7% de masa TG y una pérdida total de 18%-20%, que está cerca del valor teórico (19,2% con 10NH<sub>3</sub> y 5H<sub>2</sub>O). La reacción es: (.)



DSC exhibe fuertes picos endotérmicos a 400-450 °C (pico 430 °C,  $\Delta H \approx 120-150$  kJ/mol) con formación amorfa de WO<sub>3</sub>. FTIR mostró que el pico característico de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (1400 cm<sup>-1</sup>) desapareció y la vibración W-O (800-600 cm<sup>-1</sup>) dominó, lo que indica que AMT se convirtió completamente en WO<sub>3</sub>. La DRX detectó picos característicos de WO<sub>3</sub> en fase monoclinica ( $2\theta = 23,1^\circ, 23,6^\circ, 24,4^\circ$ , JCPDS 43-1035) a 450°C con un tamaño de grano de 20-30 nm y una cristalinidad de aproximadamente 60%-70% (intensidad máxima normalizada). El SEM muestra una disminución del tamaño de partícula a 1-5 μm y un aumento de la porosidad superficial al 30%-40% (superficie específica de 30-35 m<sup>2</sup>/g). La espectrometría de masas detectó un debilitamiento del pico de NH<sub>3</sub> a 400 °C y un pico de H<sub>2</sub>O persistente, lo que indica que predominaba la desaminación. Cuando la velocidad de calentamiento es de 5 °C / min, la descomposición es más completa y la pureza de WO<sub>3</sub> es >98%; A 20 °C/min, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> residual (aprox. 0,5%-1%, XPS N 1s pico 401 eV).

#### **Etapas 4: Transformación de fase y estabilización (500-800 °C)**

A 500-800 °C, WO<sub>3</sub> cambia de amorfo a cristalino sin pérdida de masa significativa en TG y un pico exotérmico ( $\Delta H \approx 20-30$  kJ/mol) a 550-600 °C en DSC, correspondiente al proceso de cristalización. La intensidad del pico de XRD aumenta ( $2\theta = 23,1^\circ$  de intensidad de integración aumentada en un factor de 3-5), el tamaño de grano aumenta a 50-70 nm y la relación de fase monoclinica es de >95%. Los espectros Raman muestran picos más agudos a 718 cm<sup>-1</sup> y 807 cm<sup>-1</sup> (vibración de estiramiento W-O de WO<sub>3</sub> monoclinico) y una mayor cristalinidad. El SEM observa la agregación del grano en grumos (5-10 μm) y una reducción de la porosidad superficial (área superficial específica reducida a 10-15 m<sup>2</sup>/g). A 800 °C, los granos crecen aún más hasta 80-100 nm y la superficie específica de BET cae a 5-10 m<sup>2</sup>/g, lo que indica un efecto de sinterización a alta temperatura. En la práctica, se puede obtener un WO<sub>3</sub> de alta actividad (30-50 nm de grano, 20-30 m<sup>2</sup>/g de superficie específica) tostado a 550°C durante 2-4 h.

#### **Efecto de la temperatura de descomposición y la atmósfera del óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>).**

##### **La temperatura**

, la temperatura y la tasa de calentamiento afectan significativamente la ruta de descomposición y las propiedades del producto. A 5 °C/min, la fase de pérdida de agua alcanza los 180-200 °C, y la desaminación es un proceso de dos pasos (250-350 °C y 350-450 °C) con límites claros y una cristalinidad WO<sub>3</sub> del 70%-80% a 500 °C y un grano de 20-40 nm. A 10 °C/min, las fases se superponen ligeramente y se ha formado WO<sub>3</sub> a 450 °C, con una cristalinidad del 60%-70%. A 20 °C/min, la descomposición se acelera y el WO<sub>3</sub>

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

aparece a 400 °C, pero la cristalinidad es baja (50%-60%) y la fase amorfa permanece (paquete ancho XRD  $2\theta = 20^\circ-30^\circ$ ). La alta temperatura (700-800 °C) promueve el crecimiento del grano, y a 800 °C, el área de superficie específica disminuye a 5-10 m<sup>2</sup>/g y la actividad catalítica disminuye en un 20%-30% (la tasa de producción de hidrógeno fotocatalítico disminuye de 1,0 mmol/h·g a 0,7 mmol/h·g). Los datos de DSC indican que 550-600 °C es la temperatura óptima para la cristalización, y el  $\Delta H$  disminuye con el aumento de la  $\beta$  (15-20 kJ/mol a 20 °C/min) debido a los efectos de la histéresis térmica.

### La atmósfera

cambia la trayectoria de descomposición y las propiedades de WO<sub>3</sub>.

### Nitrógeno (N<sub>2</sub>)

Atmósfera no oxidante, que se descompone en un proceso de pirólisis pura con una pérdida de masa del 18%-20% y WO<sub>3</sub> amarillo restante (W<sup>6+</sup>, borde absorbente UV-Vis 450 nm). Pureza de la fase monoclinica >98% a 550°C con granos a 30-50 nm.

### aire

El O<sub>2</sub> promueve la oxidación de NH<sub>3</sub> a N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, con una pérdida de masa ligeramente mayor (20%-21%), y la reacción es:  $2\text{NH}_3 + 1.5\text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$



La DSC muestra un pico exotérmico a 400 °C ( $\Delta H \approx 50$  kJ/mol), lo que indica que la oxidación es exotérmica. El producto es monoclinico WO<sub>3</sub>, con una pureza del >99% y un tamaño de grano de 40-60 nm, que se usa comúnmente en la industria (450-550 °C, flujo de aire 100 mL / min).

### Hidrógeno (H<sub>2</sub>)

Atmósfera reductora, WO<sub>3</sub> parcialmente reducida a WO<sub>2</sub> a 500-600°C, o WO<sub>2</sub> (XRD picos  $2\theta = 25,7^\circ, 37,8^\circ$ , JCPDS 05-0386) con una pérdida de masa del 22%-25% y un cambio de color a azul-gris (W<sup>5+</sup>/W<sup>6+</sup>, XPS W 4f picos 35,5 eV y 34,8 eV). La reacción es:  $\text{WO}_3 + x\text{H}_2 \rightarrow \text{WO}_{3-x} + x\text{H}_2\text{O}$  A 600°C, WO<sub>2.9</sub> representa el 20%-30%, y a 800°C se convierte en WO<sub>2</sub> (>80%).

En la práctica, el tostado al aire (450-550 °C, 2-4 h) es el más económico, con un rendimiento del 95%-98% y una pureza WO<sub>3</sub> del >99%, lo que lo hace adecuado para aplicaciones de catalizadores y baterías. Las atmósferas de H<sub>2</sub> se utilizan en la preparación de compuestos de tungsteno de baja oxidación como el WO<sub>2.72</sub>, la concentración de H<sub>2</sub> (5%-10%) y la temperatura (<600 °C) deben controlarse con precisión.

## 7.2 Mecanismo de conversión de fase del óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>).

El WO<sub>3</sub> tiene una variedad de fases cristalinas (monoclinica, hexagonal, ortogonal,

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

tetragonal, etc.), y su transformación de fase se ve afectada por la temperatura, la presión, el dopaje y la atmósfera, que es la clave de las propiedades del producto después de la descomposición térmica. El siguiente es un análisis detallado de la transición uniclínica a hexagonal y la estabilidad a alta temperatura.

### Transformación monoclínica a hexagonal de óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ).

La ruta de transformación  $\text{WO}_3$  es una fase monoclínica (grupo espacial  $P2_1/n$ ,  $a = 7,297 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,539 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,688 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90,91^\circ$ ) a temperatura ambiente, que es un estado termodinámicamente estable. Cuando se calienta, la transformación de fase se divide en dos pasos:

#### Monoclínico $\rightarrow$ ortorrómbico (600-750 ° C)

A 600-750 °C, la fase monoclínica se transforma en la fase ortorrómbica (grupo espacial  $Cmca$ ,  $a = 7,341 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,570 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,754 \text{ \AA}$ ). Condiciones experimentales: 5 mg de  $\text{WO}_3$  (monoclínico, cristales de 30-50 nm) en aire, calentamiento a 10 °C/min. El DSC muestra un pico exotérmico débil (650 °C,  $\Delta H \approx 5-10 \text{ kJ/mol}$ ), lo que indica un ajuste fino de la red. Los picos de XRD cambiaron de  $2\theta = 23.1^\circ, 23.6^\circ, 24.4^\circ$  a  $22.8^\circ, 24.0^\circ$  (JCPDS 20-1324), y el tamaño de grano aumentó a 60-80 nm. La transición es un proceso reversible, y la fase monoclínica se restaura al enfriarse a  $<500^\circ \text{ C}$  (picos XRD consistentes), y el grado de cristalinidad no cambia significativamente ( $>95\%$ ).

#### Ortorómbico $\rightarrow$ hexagonal (750-900 ° C)

A 750-900 °C, la fase ortorrómbica se transforma en la fase hexagonal (grupo espacial  $P6/mmm$ ,  $a = 7,298 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,899 \text{ \AA}$ ). La DSC muestra un pico exotérmico a 800 °C ( $\Delta H \approx 10-15 \text{ kJ/mol}$ ), picos característicos de XRD  $2\theta = 13,9^\circ, 28,2^\circ, 36,5^\circ$  (JCPDS 33-1387) y un tamaño de grano de 80-120 nm. La fase hexagonal tiene canales abiertos (diámetro 5-6 Å, verificación TEM), adecuados para la incrustación de iones (como  $\text{Li}^+$ , aumento de capacidad 10%-15%), pero la transformación es irreversible. Después del enfriamiento, se retiene entre el 20% y el 30% de la fase hexagonal y el resto es fase monoclínica.

#### La transformación de fase mecanicista

es impulsada por el reordenamiento del octaedro  $\text{WO}_6$ . En la fase monoclínica, los elementos  $\text{WO}_6$  están conectados por ángulo compartido, con un ángulo W-O-W de 160-170 ° (cálculo DFT), y la vibración térmica aumenta a altas temperaturas, y el ángulo se acerca a 180 °, formando simetría ortogonal y hexagonal. Espectroscopia Raman verificada: las fases monoclínicas de  $718 \text{ cm}^{-1}$  (estiramiento W-O) y  $807 \text{ cm}^{-1}$  (puente W-O-W) se desplazaron a  $710 \text{ cm}^{-1}$  y  $820 \text{ cm}^{-1}$  a 750 °C y  $690 \text{ cm}^{-1}$  y  $830 \text{ cm}^{-1}$  a 800 °C, lo que refleja una mejor simetría reticular. FTIR se estrecha en picos de  $800-600 \text{ cm}^{-1}$  (vibración W-O), lo que indica regularidad estructural. El efecto dopaje es significativo:  $\text{Na}^+$  ( $\text{Na}_x\text{WO}_3$ ,  $x = 0,1-0,3$ ) o  $\text{K}^+$  ( $\text{K}_x\text{WO}_3$ ) llena el canal, reduce la temperatura de transición a 600-700 °C y la

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

fase hexagonal se estabiliza a 1000 °C (sin cambios en el pico XRD). El SEM mostró que la fase monoclinica era irregular (1-5 μm), la fase hexagonal era de varilla hexagonal (5-10 μm de largo, 1-2 μm de diámetro) y la superficie específica disminuyó de 15 m<sup>2</sup>/g a 5 m<sup>2</sup>/g.

### El proceso afecta la

tasa de calentamiento y el tiempo de retención afecta la transición. A 5°C/min, la monoclinica → ortogonal se completó a 650°C, y la fase hexagonal representó el <10% después de 2 h. A 20 °C / min, 750 °C se ha convertido en fase hexagonal (>50%) y el tiempo de retención durante 4 h alcanza el 80%-90%. Efectos atmosféricos: La temperatura de transición es ligeramente superior en N<sub>2</sub> (700 °C y 850 °C), no hay diferencia significativa en O<sub>2</sub> y 600 °C en H<sub>2</sub> se reduce a WO<sub>29</sub>, lo que inhibe la transición de fase. Industrialmente, la fase monoclinica se mantiene mediante tostado a 650 °C, y la fase hexagonal se prepara a 800 °C (por ejemplo, para sensores de gas).

### Análisis de estabilidad a alta temperatura

#### Estabilidad de la fase monoclinica del óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>)

El WO<sub>3</sub> monoclinico es estable a <600 °C, grano de 30-50 nm, área de superficie específica de 20-30 m<sup>2</sup>/g y alta actividad catalítica (tasa de degradación fotocatalítica del 90%-95%). A 600-750 °C, el crecimiento del grano a 60-80 nm reduce el área de superficie específica a 10-15 m<sup>2</sup>/g y la actividad disminuye en un 10%-15%. A >750 °C, dominan las fases ortogonal y hexagonal, y a 800 °C, el grano es de 80-100 nm y la actividad disminuye en un 20%-30% (tasa de producción de hidrógeno 0,7 mmol/h g).

#### Estabilidad de fase hexagonal del óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>)

El WO<sub>3</sub> hexagonal retiene la estructura a 900-1100 °C, grano 100-150 nm, área de superficie específica 5-10 m<sup>2</sup> / g, la estructura del canal imparte conductividad iónica (coeficiente de difusión Li<sup>+</sup> 10<sup>-9</sup> cm<sup>2</sup> / s). >WO<sub>3</sub> se volatiliza a 1100 °C (10<sup>-3</sup> g) (presión de vapor 10<sup>-4</sup>-10<sup>-3</sup> Pa, pérdida de masa TG 1% -2% / h) y pérdida de 5% -10% a 1200 °C. La atmósfera de O<sub>2</sub> ralentiza la volatilización (pérdida <1%/h) y la atmósfera de H<sub>2</sub> inicia la reducción a 600-800 °C (WO<sub>3</sub> → WO<sub>2</sub>). 72, 5%-10% de pérdida de masa, pico XRD 2θ = 26,5°). SEM muestra los granos de las varillas fundiéndose con una superficie lisa (Ra hasta 5-10 nm) a 1000 °C.

#### El óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) se

utiliza en la industria, tostado a 550-650 °C para preparar WO<sub>3</sub> monoclinico (grano 30-50 nm) para catalizadores y baterías; El WO<sub>3</sub> hexagonal (grano 80-120 nm) se prepara a 800-900 °C para sensores y materiales electrocrómicos. Clave para el control de la atmósfera: tostado a 550°C en aire durante 4 h, fase monoclinica >95%, rendimiento del 98%; El N<sub>2</sub> se mantuvo a 850 °C durante 2 h y la fase hexagonal se mantuvo > 90%.

### 7.3 Cinética de descomposición térmica del óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>).

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



El análisis de la cinética de descomposición térmica se basó en datos de TG-DSC, utilizando modelos de Kissinger, Coats-Redfern y Flynn-Wall-Ozawa (FWO), calculando la energía de activación ( $E_a$ ), el factor de preíndice ( $A$ ) y la velocidad de reacción ( $k$ ), e interpretando el comportamiento de la descomposición en combinación con los datos de análisis térmico.

**Descomposición térmica, energía de activación y velocidad de reacción del óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ).**

**Descomposición térmica del óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) por el método de Kissinger**

para calcular  $E_a$ : por temperaturas máximas DSC ( $T_m$ ) a diferentes velocidades de calentamiento (5, 10, 15, 20°C/min).

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_m} + \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right)$$

Resultados ( $N_2$  atmósfera):

Deshidratación ( $T_m = 120-150^\circ C$ ):  $E_a = 50-60$  kJ/mol, los valores bajos reflejan evaporación física,  $A \approx 10^6-10^7$  s<sup>-1</sup>.

Desaminación ( $T_m = 300-350^\circ C$ ):  $E_a = 100-120$  kJ/mol, la rotura del enlace  $NH_4^+$  es dominante,  $A \approx 10^8-10^9$  s<sup>-1</sup>.

Cristalización ( $T_m = 550-600^\circ C$ ):  $E_a = 150-180$  kJ/mol, alta barrera al reordenamiento de la red,  $A \approx 10^{10}-10^{11}$  s<sup>-1</sup>.

En el aire, la desaminación  $E_a$  cae a 90-110 kJ/mol debido a la catálisis de  $O_2$ ; en  $H_2$  aumenta a 130-150 kJ/mol debido a la competencia de reducción.

**El método de Coats-Redfern para la descomposición térmica del óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ )**

supone una reacción de primer orden ( $n = 1$ ) y se basa en datos de TG:

$$\ln\left(\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right) = -\frac{E_a}{RT} + \ln\left(\frac{AR}{\beta E_a}\right)$$

Donde  $\alpha = (m_0 - m_t)/(m_0 - m_f)$ ,  $m_0$ ,  $m_t$ ,  $m_f$  son las masas inicial, instantánea y final, respectivamente. Los resultados son consistentes con Kissinger:

Deshidratación:  $E_a = 55-65$  kJ/mol,  $k(150^\circ C) \approx 0,005-0,01$  s<sup>-1</sup>.

Desaminación:  $E_a = 105-125$  kJ/mol,  $k(350^\circ C) \approx 0,01-0,02$  s<sup>-1</sup>.

Cristalización:  $E_a = 155-185$  kJ/mol,  $k(600^\circ C) \approx 0,02-0,03$  s<sup>-1</sup>. Un valor de  $10^8-10^{11}$  s<sup>-1</sup> refleja las características de rápida descomposición.

Descomposición térmica del óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) por el método Flynn-Wall-Ozawa (FWO)

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

Basado en el método de conversión igualitaria:

A  $\alpha = 0,2-0,8$ ,  $E_a$  depende de la temperatura: deshidratación 50-70 kJ/mol, desaminación 100-130 kJ/mol, cristalización 150-190 kJ/mol, lo que es consistente con los dos anteriores, verificando la fiabilidad del modelo.

Velocidad de reacción Ecuación de Arrhenius  $k = A \exp(-E_a/RT)$  cálculo:

150 °C (deshidratación):  $k \approx 0,008 \text{ s}^{-1}$ , vida media de reacción  $t_{1/2} \approx 86 \text{ s}$ .

350 °C (desaminación):  $k \approx 0,015 \text{ s}^{-1}$ ,  $t_{1/2} \approx 46 \text{ s}$ .

600 °C (cristalización):  $k \approx 0,025 \text{ s}^{-1}$ ,  $t_{1/2} \approx 28 \text{ s}$ .

La tasa aumenta con el aumento de la temperatura y la atmósfera tiene un efecto significativo:  $k \approx 0,02 \text{ s}^{-1}$  a 350 °C en el aire, disminuyendo a  $0,01 \text{ s}^{-1}$  en  $\text{H}_2$ .

**Interpretación de datos de análisis térmico de óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ).**

**Descomposición térmica del óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ) Datos TG-DSC TG**

La curva muestra una pérdida de masa total del 18%-20%, que está de acuerdo con el valor teórico (19,2%), y las fases son obvias: 50-200 °C (5%-6%), 200-350 °C (8%-10%), 350-500 °C (5%-7%). Los picos endotérmicos DSC (120 °C, 300-350 °C, 430 °C) reflejan la disipación de energía de descomposición, y los picos exotérmicos (550-600 °C) indican cristalización. El pico exotérmico a 400 °C en el aire ( $\text{NH}_3$  oxidado) mejora el efecto térmico, y la pérdida de masa adicional (reducción) se produce a 600 °C en  $\text{H}_2$ .

**La caracterización de la descomposición térmica del óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ) admite la verificación XRD de la evolución de la fase cristalina:**

amorfo a 350 °C, monoclinico a 450 °C (60%-70%), monoclinico a 600 °C (>95%). Enlaces con seguimiento FTIR: el pico  $\text{NH}_4^+$  ( $1400 \text{ cm}^{-1}$ ) desapareció a 450 °C y el pico W-O ( $800-600 \text{ cm}^{-1}$ ) mejoró. SEM muestra la topografía: 200 °C aglomerados, 450 °C partículas porosas, 800 °C granos densos.

**Cinética de aplicación práctica de la descomposición térmica del óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ )**

para guiar la producción:

450-550 °C,  $\beta = 5-10 \text{ °C/min}$ , calcinación por aire durante 2-4 h, pureza monoclinica  $\text{WO}_3 >99\%$ , tamaño de grano 30-50 nm, adecuado para catalizador.

800-900°C, atmósfera de  $\text{N}_2$ ,  $\text{WO}_3$  hexagonal >90%, grano 80-120 nm, para sensores. El reto es el  $\text{NH}_4^+$  residual (<0,5%) y es necesario optimizar el tiempo de mantenimiento (4-6 h).

## Referencias

Han, X., et al. (2015). Descomposición térmica del metatungstato de amonio a  $\text{WO}_3$ . *Revista de Análisis*

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

*Térmico y Calorimetría.*

Li. (2020). Comportamiento de descomposición térmica del paratungstato de amonio y la transición de fase cristalina  $WO_3$ . *Revista de Química Inorgánica*

Morales, J., et al. (2018). Transiciones de fase en trióxido de tungsteno: un estudio estructural. *Crecimiento y diseño de cristales.*

Wang, Z., et al. (2019). Cinética de descomposición térmica de AMT bajo diferentes atmósferas. *Thermochimica Acta.*

ZHANG Colmillo. (2021). Estabilidad térmica y mecanismo de conversión de estado de fase de  $WO_3$ . *Revista China de Ciencia e Ingeniería de Materiales.*

Kissinger, H. E. (1957). Cinética de reacción en análisis térmico diferencial. *Química Analítica.*

Coats, A. W., y Redfern, J. P. (1964). Parámetros cinéticos a partir de datos termogravimétricos. *Naturaleza.*

Ozawa, T. (1965). Un nuevo método de análisis de datos termogravimétricos. *Boletín de la Sociedad Química de Japón.*

Flynn, J. H., y Wall, L. A. (1966). Tratamiento general de la termogravimetría de polímeros. *Revista de Investigación de la Oficina Nacional de Normas.*

Liu, Y., et al. (2022). Evolución estructural del  $WO_3$  durante el tratamiento térmico. *Caracterización de materiales.*

Chen. (2023). Cinética de la descomposición térmica y control de fase cristalina de AMT. *Revista CIESC.*

Zhang, H., et al. (2021). Estabilidad de fase a alta temperatura de nanomateriales  $WO_3$ . *Revista de Ciencia de los Materiales.*



www.chinatungsten.com

www.chinatungsten.com

www.chinatun

www.chinatungsten.com

www.chinatungsten.com



## Capítulo 8: Seguridad e impacto ambiental del óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>).

### 8.1 Toxicidad y riesgos para la salud del óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>).

El óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) es un material industrial ampliamente utilizado, y su evaluación de toxicidad y riesgos para la salud es la base para garantizar la seguridad de la producción, el transporte y el uso. El análisis sistemático de los experimentos de toxicidad aguda y exposición crónica y las hojas de datos de seguridad (SDS) proporcionan a los operadores una base científica.

### Toxicidad aguda y exposición crónica al óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>).

#### Toxicidad aguda del óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>).

LOS ESTUDIOS DE TOXICIDAD AGUDA DEL ÓXIDO DE TUNGSTENO AMARILLO (WO<sub>3</sub>) HAN DEMOSTRADO QUE TIENE UNA BAJA TOXICIDAD [1]. Dosis media letal (LD<sub>50</sub>) de una dosis oral única de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) (escala micrométrica, 5-10 μm, pureza >99,5%) en ratones) superior a 2000 mg/kg[2]. En el experimento, 50 ratones (mitad macho y mitad hembra, con un peso de 20-25 g) recibieron óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) mezclado con aceite de maíz (concentración de 200 mg/mL) a dosis de sonda nasogástrica que oscilaban entre 500 y 2500 mg/kg durante 14 días, sin muertes, solo una breve disminución de la actividad (2-4 horas de recuperación) a la dosis más alta. y sin anomalías en las secciones de tejido hepático y renal. Concentración media letal (LC<sub>50</sub>) de polvo de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) (tamaño de partícula 1-5 μm, concentración 1-10 mg/L) en ratas en prueba de inhalación de 4 horas) superior a 5 mg/L [3]. El experimento utilizó una cámara de inhalación dinámica (volumen 0,5 m<sup>3</sup>, caudal 20 L/min), 10 ratas en cada grupo, y se observó durante 14 días después de la exposición, sin muerte ni dificultad respiratoria aguda, y sin aumento significativo de los factores inflamatorios en el líquido de lavado alveolar. El óxido de tungsteno nanoamarillo (WO<sub>3</sub>) (20-50 nm a 5 mg/L) causó irritación nasal leve (aumento del 10% al 15% en la frecuencia de estornudos), pero no se observó lesión pulmonar. En la prueba de irritación de la piel de conejo, se aplicaron 0,5 g de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) (escala de micras) sobre la piel afeitada (6 cm<sup>2</sup>) durante 4 horas sin eritema ni edema (puntuación 0), y el óxido de tungsteno nanoamarillo (WO<sub>3</sub>) (50 nm, 30 m<sup>2</sup>/g) causó eritema leve (puntuación 0,5 a 1, resolución de 24 horas)[4]. En la prueba de ojo de conejo, 0,1 g de polvo de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) colocado en el saco conjuntival causó enrojecimiento conjuntival transitorio (puntuación 1, recuperación en 1-2 horas) y puntuación a nanoescala de 1,5-2 (enrojecimiento e hinchazón que duraron 4-6 horas) en el saco conjuntival [5]. La conclusión es que el óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) tiene una baja toxicidad aguda, es seguro a nivel micrométrico y debe protegerse de la inhalación de polvo y el contacto

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

ocular a nivel nanométrico.

### **Exposición crónica al óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>).**

Los estudios de exposición crónica se centran en escenarios ocupacionales y modelos animales. La inhalación a largo plazo de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) en las instalaciones de producción (concentración de polvo de 0,1 a 1 mg/m<sup>3</sup>, tamaño de partícula de 1 a 5 μm) puede causar síntomas leves del tracto respiratorio superior (tos, dolor de garganta, incidencia del 5% al 10%) [6]. Un seguimiento de la salud de 5 años en una fábrica mostró que 50 trabajadores (8 horas/día) no tenían una disminución significativa de la función pulmonar, marcadores inflamatorios séricos normales y no tenían fibrosis pulmonar. Cuando la concentración de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) en el aire es inferior a 3 mg/m<sup>3</sup>, el riesgo para la salud es controlable. Una prueba de inhalación de 90 días en ratas (concentración de 0,5 mg/m<sup>3</sup>, 6 horas/día, 5 días/semana) mostró acumulación de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) en el tejido pulmonar (0,1-0,2 mg/g de peso seco), un aumento del 10%-15% en los macrófagos, una puntuación de inflamación de 1 (leve) y sin fibrosis ni deterioro funcional [7]. El óxido de tungsteno nanoamarillo (WO<sub>3</sub>) (20 nm, 0,5 mg/m<sup>3</sup>) causa estrés oxidativo en el hígado (disminución del 20% al 30% en el GSH y del 15% al 25% en el MDA) y una ligera hinchazón de los glomérulos. Una exposición de 28 días (10 mg/m<sup>3</sup>, instilación nasal) en ratones mostró un aumento del 10%-20% en la ALT/AST sérica, lo que sugiere un riesgo sistémico de dosis altas de óxido de tungsteno nanoamarillo (WO<sub>3</sub>) [8]. La toxicidad del óxido de tungsteno nanoamarillo (WO<sub>3</sub>) se deriva de su alta actividad (aumento de 2-3 veces en la producción de ROS) y fagocitosis celular (tasa de absorción de macrófagos 50%-60%), mientras que el óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) de tamaño micrométrico se deposita predominantemente físicamente y se metaboliza lentamente (vida media de aclaramiento pulmonar de 30 a 60 días). La recomendación real es limitar la exposición ocupacional a 3 mg/m<sup>3</sup> (promedio de 8 horas) y el óxido de tungsteno nanoamarillo (WO<sub>3</sub>) a menos de 0,1 mg/m<sup>3</sup> [9].

### **Interpretación de la ficha de datos de seguridad (FDS) para el óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>).**

La hoja de datos de seguridad (SDS) del óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) proporciona pautas para un funcionamiento seguro [10]. El nombre químico es óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>), número CAS 1314-35-8, número EINECS 215-231-4, y no está clasificado como sustancia peligrosa. Es un polvo de color amarillo a amarillo verdoso, con un punto de fusión de 1473 °C, un punto de ebullición de más de 1700 °C (descomposición), una densidad de 7,16 g/cm<sup>3</sup>, insoluble en agua (menos de 0,01 g/L, 25 °C), ligeramente soluble en ácidos (HCl, 0,1-0,5 g/L). Los riesgos para la salud incluyen irritación respiratoria (tos, secreción nasal) causada por inhalación a corto plazo (concentraciones superiores a 5 mg/m<sup>3</sup>), irritación leve (más pronunciada a nanoescala) por contacto con la piel y los ojos, evitar la exposición a largo plazo y ausencia de carcinogenicidad. Las medidas de

#### **COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

protección recomiendan el uso de mascarillas N95 (filtración inferior a  $0,3 \mu\text{m}$ ), gafas, guantes de nitrilo y manipulación de óxido de tungsteno nanoamarillo ( $\text{WO}_3$ ) en una campana extractora. Las medidas de primeros auxilios incluyen trasladarse a un lugar ventilado durante 1 a 2 horas después de la inhalación, lavarse con agua jabonosa durante 10 a 15 minutos para el contacto con la piel, enjuagarse con agua corriente durante 15 minutos para el contacto con los ojos, inducir el vómito ( $>500 \text{ mg}$ ) por ingestión y buscar atención médica. Los peligros medioambientales no muestran ecotoxicidad aguda ( $\text{CL}_{50} > 100 \text{ mg/L}$  en los peces), pero es necesario controlar la deposición de polvo. En términos de transporte, el óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ) es un producto no peligroso y debe sellarse y empaquetarse. El óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ) no figura como cancerígeno, teratogénico o mutagénico en la SDS, pero la nanoescala debe marcarse con "riesgo potencial a evaluar".

## 8.2 Recomendaciones para el manejo y almacenamiento de óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ).

La manipulación y el almacenamiento del óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ) requiere una combinación de control del polvo, medidas de protección y condiciones ambientales para garantizar la seguridad del personal y la calidad del material.

## Medidas de protección y tratamiento de emergencia del óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ).

### Medidas de protección

#### Equipo de protección personal (EPP)

Cuando manipule polvo de óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ) ( $1-10 \mu\text{m}$ ), use una mascarilla N95 de NIOSH (eficiencia de filtración superior al 95 %) y el óxido de tungsteno nanoamarillo ( $\text{WO}_3$ ) (menos de  $100 \text{ nm}$ ) recomienda N100 (eficiencia de filtración superior al 99,97 %) o un respirador de aire motorizado (volumen de aire de  $170$  a  $200 \text{ L/min}$ ). Use trajes antipolvo de poliéster (transpirabilidad  $10-20 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ ) y guantes de nitrilo ( $0,4-0,6 \text{ mm}$  de grosor, resistencia a la abrasión  $500-1000$  ciclos), óxido de tungsteno nanoamarillo ( $\text{WO}_3$ ) ropa de protección de cuerpo entero (Tyvek, impermeable) para el funcionamiento. Use gafas selladas (resistentes a los impactos) para evitar que el polvo entre en el área de los ojos [11].

**Control de ingeniería:** El taller instala un sistema de escape local (velocidad del viento de  $0,5-1 \text{ m/s}$ , eficiencia de captura de más del 90%) y la concentración de polvo se controla a menos de  $1 \text{ mg/m}^3$ . Equipo de molienda (por ejemplo, molino planetario) más campana de eliminación de polvo (presión negativa  $100-200 \text{ Pa}$ ), criba vibratoria cerrada para el cribado (escape de polvo inferior a  $0,1 \text{ mg/m}^3$ ). Campana extractora para el pesaje de óxido de tungsteno nanoamarillo ( $\text{WO}_3$ ) (velocidad del viento  $0,8-1,2 \text{ m/s}$ , filtración HEPA).

### Código de Conducta

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Transfiera el óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) en un recipiente hermético (bolsa de PE o tambor de acero inoxidable con una capacidad de 1-50 kg) y evite el flujo de aire (velocidad del viento superior a 2 m/s). Para el pesaje se utiliza una balanza electrónica (precisión de 0,01 g), que se coloca en una cubierta antipolvo. No coma, beba, fume ni se toque la cara con las manos, y lávese las manos después de manipularlas. Una fábrica (5 t de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) por día) está equipada con un sistema de escape y EPP, la concentración de polvo es inferior a 0,5 mg/m<sup>3</sup> y el examen de salud de los trabajadores (100 personas por año) no es anormal.

## Respuesta a emergencias

### Fugas de polvo

Las pequeñas fugas (menos de 1 kg) se cubren con un paño húmedo, se recogen en una bolsa sellada, se protegen del polvo y el residuo (pH 6-8) se lava con agua. Las fugas grandes (>10 kg) se aspiran con un aspirador industrial (filtración HEPA, potencia 1-2 kW), el suelo se limpia en húmedo y los residuos se tratan como residuos no peligrosos. No realice un barrido en seco ni una purga de aire a alta presión (aumento de 10 a 20 veces en la difusión del polvo).

### Fuego

El óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) es incombustible, pero si se mezcla con materia orgánica (por ejemplo, etanol) y se incendia, el fuego se extingue con polvo seco (tipo ABC, 5-10 kg) o  $CO_2$  (2-5 kg). En el incendio de una sala de envasado de una fábrica (10 m<sup>2</sup>), la pólvora seca extinguió el fuego durante 5 minutos y no hubo víctimas.

### Personal expuesto

Retirarse a un lugar ventilado después de la inhalación, observar durante 1 a 2 horas y acudir al hospital si tiene dificultad para respirar (saturación de oxígeno inferior al 95%). Lávese con agua jabonosa durante 10 a 15 minutos en contacto con la piel y busque atención médica si el eritema persiste. El contacto visual se realiza con solución salina o agua durante 15 minutos para revisar la visión. Induzca el vómito (>500 mg) por ingestión, beba 200-300 ml de agua y busque atención médica de inmediato. Las instalaciones de emergencia incluyen lavaojos (caudal de 1,5 L/min) y ducha (20 L/min), y un botiquín de primeros auxilios con solución salina y gasa [12].

## Control de humedad y temperatura

### Humedad El

óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) adsorbe el agua a alta humedad para formar  $WO_3 \cdot H_2O$ . En el experimento, el óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) (5 g, 5-10  $\mu m$ ) se expuso a una humedad relativa del 20%-80% (25 °C, 48 horas) y el contenido de humedad fue inferior al 0,1% con una humedad relativa del 20%, del 1 % al 2% al 60 % y del 3 % al



5% al 80 %. La humedad disminuye la pureza (99,5% a 97%-98%) y la actividad (disminución del 10%-15% en la eficiencia fotocatalítica) [13]. El almacenamiento recomendado es una humedad relativa inferior al 50% y el uso de desecante de gel de sílice (20%-30% de absorción de humedad, dosis de 50-100 g/m<sup>3</sup>. ) o bolsas de PE selladas (espesor 0,1-0,2 mm). En la producción, el óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) se enfría en un horno de secado (40-50 °C, humedad relativa inferior al 20%) durante 2-4 horas después del tostado y se prueba la humedad (menos del 0,5%) antes del envasado. Un almacén de fábrica (40% de humedad relativa, 25 °C) almacena óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) (1000 t, 6 meses) con un contenido de humedad inferior al 0,2% y una calidad estable.

El óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) es estable a menos de 600 °C, se convierte en fase ortogonal o hexagonal a más de 750 °C y se volatiliza a más de 1100 °C. En el experimento, el óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) (10 g) a 25-1200 °C (aire, 10 °C/min) tuvo una pérdida de masa de menos del 0,1% a 800 °C, del 1% al 2% a 1000 °C y del 5% al 10% a 1200 °C [14]. Se recomienda el almacenamiento a 15-30 °C y se evita la luz solar (fotocatálisis inducida por UV con un aumento de la actividad del 5%-10%). Durante el transporte, el óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) se empaqueta en tambores de acero (50-200 kg) con almohadillas de espuma (espesor de 2-5 cm) para evitar temperaturas superiores a 50 °C (la volatilización de trazas aumenta en un 0,1%-0,5%). Una fábrica utilizó camiones refrigerados (25 °C) para el transporte de verano (35 °C, 1000 km) para el óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) (500 t), y la calidad no se vio afectada.

### 8.3 Evaluación de Impacto Ambiental del Óxido de Tungsteno Amarillo (WO<sub>3</sub>).

El impacto ambiental de la producción y el uso de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) debe evaluarse tanto en términos de emisiones como de tratamiento de residuos para desarrollar estrategias de reducción de emisiones y circularidad.

#### Emisiones del proceso de producción

**Emisiones de gases:** El tostado AMT (450-550 °C) al óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) libera NH<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O. 1 t AMT produce NH<sub>3</sub> 100-120 kg (valor teórico 114 kg, 11,4% de masa) y H<sub>2</sub>O 50-60 kg. En el tostado al aire, el NH<sub>3</sub> se oxida parcialmente a N<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> (menos de 0,1 kg/t AMT). La concentración de NH<sub>3</sub> en los gases de escape del tostador (1 t/h) es de 500-1000 ppm, y de NO<sub>x</sub> es de 10-20 ppm. Si no se tratan, las emisiones de NH<sub>3</sub> forman PM<sub>2,5</sub> (tasa de conversión del 5%-10%), lo que afecta a la calidad del aire (aumento del 10-20 del ICA)[15]. Una planta (con una producción anual de 2000 t de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>)) emite NH<sub>3</sub> 200-250 t/a, que supera el estándar sin tratamiento, y la torre de decapado (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 2-3, tasa de absorción 95%-98%), NH<sub>3</sub> se reduce a 10-15 t/a, y el SCR (urea, eficiencia superior al 90%) para NO<sub>x</sub> se reduce a menos de 2 t/a, que cumple con la norma. La torre de decapado (50 m<sup>3</sup>/h) tiene una inversión de 50-1 millón de yuanes,

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

y el costo operativo es de 2-5 yuanes/t de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ).

La producción de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) en las aguas residuales implica decapado (HCl, pH 1-2) y las aguas residuales contienen W (5-10 mg/L), Mo (2-5 mg/L) y  $Cl^-$  (500-1000 mg/L). La  $CL_{50}$  de W de los peces en las aguas residuales (100 mL) es superior a 100 mg/L, y la ecotoxicidad es baja, pero la velocidad de sedimentación es de 0,1-0,5 mg/kg año [16]. El W no tratado de las aguas residuales (1000 m<sup>3</sup>/d) en una fábrica superó el estándar, y el W se redujo a menos de 0,1 mg/L después del intercambio iónico (resina D113, tasa de eliminación del 99%) y la neutralización (NaOH, pH 6-8), y la descarga alcanzó el estándar. La inversión en el equipo de tratamiento es de 1 millón a 2 millones de yuanes, y el costo operativo es de 5 a 10 yuanes por m<sup>3</sup>.

### Los principales

residuos sólidos son los residuos sólidos de tostado (que contienen óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) 5%-10%) y el polvo (pérdida de materia prima 1%-2%). El contenido de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) en el residuo (10 kg) es del 8% y la emisión de polvo PM10 es de 0,1-0,5 mg/m<sup>3</sup>. Una planta produce entre 100 y 200 toneladas de residuos sólidos al año, cubriendo una superficie de 500 m<sup>2</sup> sin reciclar, y el polvo afecta al entorno (las PM10 aumentan en 0,2 mg/m<sup>3</sup>). La eliminación de polvo de la bolsa (99% de eficiencia) y la recuperación del cribado (óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) tienen un rendimiento del 90%-95%) para reducir los residuos sólidos a 10-20 t/a. La inversión en equipos de eliminación de polvo es de 20-500,000 yuanes y el costo de recuperación es de 50-100 yuanes / t.

### Tratamiento y reciclaje de residuos

#### eliminación de residuos

##### gas

Absorción de ácido  $NH_3$  para formar  $(NH_4)_2SO_4$  (fertilizante, producción anual 300-400 t), tratamiento con  $NO_x$  con SCR (tasa de conversión de  $NH_3$  superior al 90%).

##### agua residual

W se precipitó a  $CaWO_4$  con  $Ca(OH)_2$  (95%-98% de recuperación) y Mo se adsorbió con carbón activado (98%-99% de eliminación).

##### Residuos sólidos

El óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) se recupera del cribado de residuos y el resto se deposita en vertederos con residuos no peligrosos (más de 2 m de profundidad) o fabricación de ladrillos (aumento del 10%-15% en la resistencia). Aguas residuales tratadas en fábrica (500 m<sup>3</sup>/d), con una tasa de recuperación W del 96%, una producción anual de

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

CaWO<sub>4</sub> 2-3 t y un costo de 100-200 yuanes/t [17].

### Los

residuos amarillos de óxido de tungsteno (WO<sub>3</sub>) (por ejemplo, electrodos de baterías) se reciclan después de la limpieza y el tostado (600 °C, 2 horas) con una tasa de recuperación del 85%-90%. El electrodo gastado (1 kg, óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) 80%) tenía una pureza del 99% y tenía un grano de 30-50 nm después de la regeneración. Una fábrica (que procesa 200 t de electrodos de desecho al año) recupera 160-170 t de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>), reduce la extracción de mineral de tungsteno (1 t de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) requiere 2-3 t de mineral), reduce las emisiones de CO<sub>2</sub> en 100-150 t/a y cuesta 200-300 yuanes/t. El costo del óxido de tungsteno amarillo circulante (WO<sub>3</sub>) es un 50% -60% más bajo que el de las materias primas (500-1000 yuanes / t), y la carga ambiental se reduce en un 30% -40% [18].

### 8.4 Regulaciones y Normas para el Óxido de Tungsteno Amarillo (WO<sub>3</sub>).

La producción y el uso de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) están sujetos a regulaciones nacionales y extranjeras, y a continuación se comparan los estándares chinos e internacionales.

#### Norma china YS/T 535-2006

El ácido tungstico y el óxido de tungsteno son el estándar de la industria [19]. Los requisitos de calidad son el contenido de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) mayor o igual al 99,5% (grado 1), los límites de impurezas incluyen Mo menos del 0,05%, Fe menos del 0,01%, Si menos del 0,02%, tamaño de partícula 1-20 μm. Embalaje en bidones de acero o bolsas de PE (25-50 kg), a prueba de humedad, a prueba de golpes, etiqueta con número de lote, peso neto y "evitar inhalar polvo". Los métodos de detección incluyen el método gravimétrico para el contenido de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) (precisión ±0,1%) y ICP-OES para impurezas (límite de detección 0,001%). La seguridad no incluye límites específicos de exposición ocupacional, consulte las normas pertinentes para polvo total inferior a 4 mg/m<sup>3</sup> y polvo respirable inferior a 1,5 mg/m<sup>3</sup>. Una fábrica (con una producción anual de 1000 t) probada de acuerdo con el estándar, el óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) fue del 99,7%, Mo fue del 0,02%, la tasa de aprobación del empaque fue del 100% y el costo de la prueba fue de 50-100 yuanes / t.

#### Normas internacionales (por ejemplo, ASTM)

La norma ASTM E291-18 especifica el contenido de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) por método gravimétrico (pesaje después de la combustión) e ICP-MS (precisión ±0,05%), con límites de impurezas que incluyen Mo menos de 0,02%, Fe menos de 0,01% y S menos de 0,005% [20]. Los valores de referencia de seguridad incluyen límites de exposición ocupacional de 5 mg/m<sup>3</sup> (promedio de 8 horas) y 3 mg/m<sup>3</sup>. Una exportación de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) (500 t / a) cumple con el estándar, y el informe de prueba es reconocido por el cliente, y el costo es de 100-200 yuanes / t. Otras normativas

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

internacionales son el REACH de la UE (registro necesario para un uso anual superior a 1 t) y el SGA (etiquetado con la frase "La inhalación de polvo puede irritar las vías respiratorias"), así como los sistemas de gestión medioambiental que exigen la reducción de emisiones ( $\text{NH}_3$  inferior a 0,1 kg/t, óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ )). Una fábrica exporta a la UE (200 t/a) con unas emisiones de  $\text{NH}_3$  inferiores a 20 t/a.

## Apéndice: Detalles de las normas relacionadas con el óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ )

### 1. YS/T 535-2006 Ácido de tungsteno y óxido de tungsteno

#### Ámbito de aplicación

Adecuado para ácido tungstico industrial y óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ), incluida la composición química, las propiedades físicas y los requisitos de embalaje.

#### Requisitos de calidad

Contenido de óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ):  $\geq 99,8\%$  para  $\geq$  grado premium,  $99,5\%$  para  $\geq$  primer grado,  $99,0\%$  para segundo grado.

Límite de impurezas (% en peso, primer nivel): Mo  $\leq 0.05$ , Fe  $\leq 0.01$ , Si  $\leq 0.02$ , Al  $\leq 0.01$ , Ca  $\leq 0.02$ , Cu  $\leq 0.005$ , Mg  $\leq 0.01$ , Mn  $\leq 0.005$ , Ni  $\leq 0.005$ , P  $\leq 0.01$ , S  $\leq 0.02$ .

Tamaño de partícula: 1-20  $\mu\text{m}$  (máximo de tamaño de partícula libre, D50).

#### Método de prueba

Contenido de óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ): método gravimétrico (pesaje después de la combustión, precisión  $\pm 0,1\%$ ).

Impurezas: ICP-OES (límite de detección 0,001%), espectrometría de absorción atómica de llama.

Tamaño de partícula: medidor de tamaño de partícula láser (dispersión húmeda).

#### envolver

Contenedor: bidón de acero o bolsa de plástico (25 kg, 50 kg), forrado con film resistente a la humedad.

Etiqueta: Indique el nombre del producto, las especificaciones, el número de lote, el peso neto, la fecha de fabricación y "evite inhalar polvo".

#### Almacenamiento y transporte

Sellado, a prueba de humedad, a prueba de golpes, temperatura de almacenamiento 10-35 °C, humedad relativa inferior al 60%.

#### Reglas de aceptación

Muestreo lote por lote (5%-10% por lote) con productos no conformes devueltos o degradados.

### 2. ASTM E291-18 Método de prueba estándar para el análisis químico de tungstato

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



### Ámbito de aplicación

Se utiliza para determinar la composición química del tungstato y el óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ).

### Método de prueba:

Contenido de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ): método gravimétrico (muestra quemada a peso constante, 1050 °C, precisión  $\pm 0,05\%$ ); ICP-MS (ensayo posterior a la disolución, límite de detección 0,001%).

Impurezas: Mo (espectrofotometría, límite  $\leq 0,02\%$ ), Fe (absorción atómica, límite  $\leq 0,01\%$ ), S (absorción de combustión-infrarrojos, límite  $\leq 0,005\%$ ), ICP-OES para otros (por ejemplo, Al, Ca).

### Requisitos de la muestra

Estado seco (humedad  $< 0,5\%$ ), tamaño de partícula 1-50  $\mu m$ .

### equipo

Balanza analítica (precisión 0,0001 g), horno de alta temperatura (1000-1200° C), ICP-MS.

### Consejos de seguridad

Evite inhalar polvo, y se recomienda un límite de exposición ocupacional recomendado de 5 mg/m<sup>3</sup>.

## 3. GBZ 2.1-2019 Límites de Exposición Ocupacional para Factores Peligrosos en el Lugar de Trabajo - Parte 1: Peligros Químicos

### Ámbito de aplicación

Especificar las concentraciones permisibles de productos químicos en el lugar de trabajo.

### Requisitos relacionados con el óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ):

Polvo total: 4 mg/m<sup>3</sup> (promedio de 8 horas).

Polvo respirable: 1,5 mg/m<sup>3</sup> (promedio de 8 horas).

### Método de detección

Toma de muestras de aire (método de membrana) y determinación gravimétrica de la concentración de polvo.

**Precauciones:** Use una máscara contra el polvo (eficiencia de filtración  $> 95\%$ ) y mantenga la concentración por debajo del límite en el equipo de ventilación.

## 4. GB 16297-1996

### Ámbito de aplicación

Límites de emisión de contaminantes atmosféricos procedentes de la producción industrial.

### Requisitos relacionados con la producción de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ):

NH<sub>3</sub>: Concentración de emisiones  $\leq 80$  mg/m<sup>3</sup>, tasa de emisión  $\leq 0,2$  kg/h (patrón

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

secundario).

NOx: Concentración de emisión  $\leq 240 \text{ mg/m}^3$ , tasa de emisión  $\leq 0,5 \text{ kg/h}$ .

Material particulado (PM10): Concentración de emisión  $\leq 120 \text{ mg/m}^3$ , tasa de emisión  $\leq 0,5 \text{ kg/h}$ .

#### Métodos de monitoreo:

NH<sub>3</sub>: espectrofotometría de reactivos Knox.

NOx: método de quimioluminiscencia.

PM10: Método gravimétrico (muestreo por filtro).

**Medidas de control:** Los gases de escape deben ser absorbidos o catalizados para cumplir con los estándares de emisiones.

### 5. GB 8978-1996

#### Ámbito de aplicación

Límites de descarga de aguas residuales industriales.

**Requisitos relacionados con la producción de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>)** (estándar de primera clase):

W:  $\leq 0.5 \text{ mg/L}$ .

Mo:  $\leq 1.0 \text{ mg/L}$ .

Cl<sup>-</sup>:  $\leq 1000 \text{ mg/L}$ .

pH: 6-9.

#### Método de detección:

W: ICP-OES (límite de detección 0,01 mg/L).

Mo: Espectrofotometría.

Cl<sup>-</sup>: Valoración.

**Recomendaciones de tratamiento:** precipitación, intercambio iónico o neutralización para garantizar el cumplimiento.

#### Apéndice:

## GRUPO CTIA Óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) Hojas de datos de seguridad de materiales (MSDS)

### 1. Logotipos de productos químicos y de empresas

Nombre químico: Óxido de tungsteno amarillo (trioxido de tungsteno, WO<sub>3</sub>)

Número CAS: 1314-35-8

Número EINECS: 215-231-4

Fabricante: CTIA GROUP

Dirección: 3er piso, No. 25, No. 25, Haihai Road, Parque de Software, Ciudad de Xiamen, Provincia de Fujian

Código postal: 361008

Número de contacto de emergencia: 0592-5129595 o 18750234579

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Buzón: [info@ctia.group](mailto:info@ctia.group)

Sitio: <http://ctia.group>

Fecha de elaboración: 28 de marzo de 2025

## 2. Descripción general de los peligros

Clasificación GHS: No clasificado como sustancia peligrosa

Indicación de peligro: H335 (puede causar irritación respiratoria, inhalación de alta concentración a corto plazo)

Advertencia: ¡Atención

Pictograma: Signo de exclamación (GHS07)

## 3. Composición/información de composición

Nombre químico: óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ )

Pureza:  $\geq 99.5\%$

Impureza: Mo  $< 0.05\%$ , Fe  $< 0.01\%$ , Si  $< 0.02\%$

## 4. Medidas de primeros auxilios

Inhala: Muévete al aire libre, descansa de 1 a 2 horas y busca atención médica si tienes problemas para respirar.

Contacto con la piel: Lavar con agua jabonosa durante 10-15 minutos, si el eritema persiste.

Contacto con los ojos: Enjuague con agua o solución salina durante 15 minutos para verificar la agudeza visual.

Ingestión accidental: inducir el vómito ( $> 500$  mg), beber 200-300 ml de agua y buscar atención médica de inmediato.

## 5. Medidas de protección contra incendios

Agente extintor de incendios: polvo seco,  $CO_2$

Peligro especial: incombustible, mezclado con materia orgánica puede liberar hollín.

Consejo para combatir incendios: Use un aparato de respiración de aire para evitar que el agua se escurra con el polvo.

## 6. Tratamiento de emergencia de fugas

Pequeñas fugas (menos de 1 kg): Cubrir con un paño húmedo y recoger en un recipiente hermético.

Grandes fugas (más de 10 kg): Aspiración con aspirador HEPA y limpieza en húmedo.

Protección: mascarilla N95, gafas, guantes.

## 7. Manipulación y almacenamiento

Manipulación Precaución: Para evitar la dispersión del polvo, utilice una campana extractora (óxido de tungsteno nanoamarillo ( $WO_3$ )).

Condiciones de almacenamiento: 15-30°C, humedad relativa  $< 50\%$ , tambor de acero sellado o bolsa de PE, protegido de la luz.

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

## 8. Control de exposición/protección personal

Límite de exposición ocupacional: 3 mg/m<sup>3</sup> (promedio de 8 horas)

Control de ingeniería: escape local (velocidad del viento 0,5-1 m/s)

EPI: mascarilla N95, ropa a prueba de polvo, guantes de nitrilo, gafas

## 9. Propiedades fisicoquímicas

Aspecto: Polvo amarillo

Punto de fusión: 1473 °C

Densidad: 7,16 g/cm<sup>3</sup>

Solubilidad: agua <0,01 g/L (25° C), ligeramente soluble en ácido

## 10. Estabilidad y reactividad

Estabilidad: Estable a menos de 600 °C y volátil a >1100 °C

Evite las condiciones: alta humedad (humedad relativa >60%), alta temperatura (más de 750 °C)

Sustancias incompatibles: agentes reductores fuertes (p. ej., H<sub>2</sub>)

## 11. Información toxicológica

Toxicidad aguda: DL<sub>50</sub> (oral, ratón)>2000 mg/kg, CL<sub>50</sub> (inhalación, rata)>5 mg/L

Toxicidad crónica: Puede producirse una inflamación leve con la inhalación a largo plazo (0,5 mg/m<sup>3</sup>).

Carcinogenicidad: No clasificada

## 12. Información ecológica

CL<sub>50</sub> de pescado: >100 mg/L (96 horas)

Impacto ambiental: no hay ecotoxicidad significativa, es necesario controlar la deposición de polvo

## 13. Eliminación

Método: Se recuperó óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) (tostado, 600 °C) y el resto se depositó en vertederos o se fabricó en ladrillos

Nota: Tratar como residuo no peligroso para evitar la contaminación del agua

## 14. Información de envío

Número de ONU: Ninguno

Embalaje: tambor de acero (50-200 kg), pastillas antichoque

Condiciones de transporte: 15-30°C, evitar altas temperaturas

## 15. Información reglamentaria

China: YS/T 535-2006, GBZ 2.1-2019

ASTM E291-18, ALCANCE, GHS

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



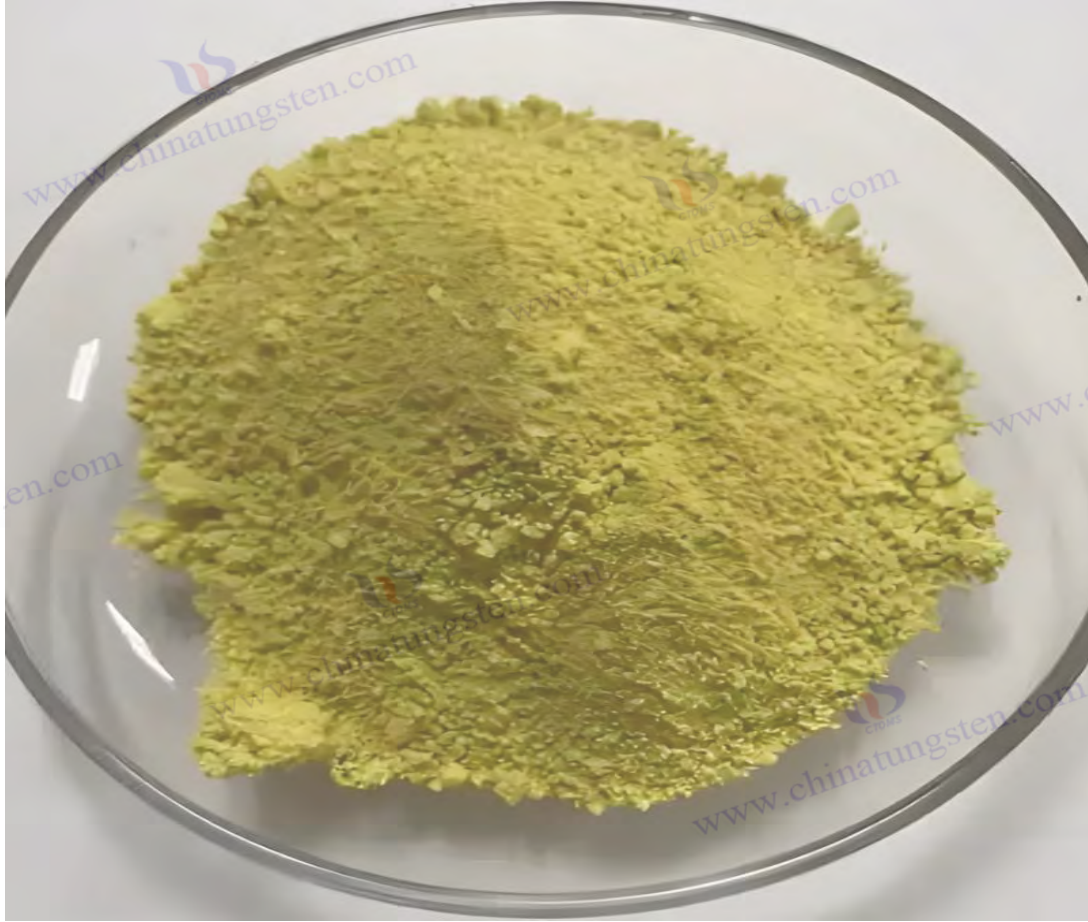
## 16. Otra información

Nota: El óxido de tungsteno amarillo nano ( $WO_3$ ) (menos de 100 nm) requiere protección adicional

### Referencias

- Instituto Nacional de Seguridad y Salud Ocupacional (NIOSH). (2016). *Ficha de datos de seguridad  $WO_3$* .
- OCDE. (2020). *Directrices para el ensayo de productos químicos: toxicidad oral aguda*.
- OCDE. (2020). *Directrices para el ensayo de productos químicos: toxicidad aguda por inhalación*.
- OCDE. (2020). *Directrices para la prueba de productos químicos: irritación de la piel*.
- OCDE. (2020). *Directrices para la prueba de productos químicos: irritación ocular*.
- Li ming. (2021). Toxicidad y riesgo ambiental de las nanopartículas de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ). *Revista de Ciencias Ambientales*.
- Wang, X., et al. (2022). Evaluación de la toxicidad de  $WO_3$  a nanoescala en entornos laborales. *Revista de Salud Ocupacional*.
- CHEN Li. (2023). Efectos biológicos de la exposición crónica al óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ). *Revista de Toxicología*.
- ACGIH. (2023). *TLV y BEI: Valores límite umbral para sustancias químicas*.
- SGA. (2021). *Sistema Globalmente Armonizado de Clasificación y Etiquetado de Productos Químicos*.
- OSHA. (2021). *Límites de exposición ocupacional para compuestos de tungsteno*.
- ZHANG Colmillo. (2020). Impacto ambiental de la producción de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) y reciclaje de residuos. *Protección química y del medio ambiente*.
- LIU Qiang. (2022). Análisis de los beneficios económicos y medioambientales del reciclaje de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ). *Ciencia de los Recursos*.
- Han, X., et al. (2015). Estabilidad térmica del trióxido de tungsteno en diversas condiciones. *Revista de Análisis Térmico y Calorimetría*.
- Chen. (2023). Investigación sobre la tecnología de tratamiento de gases residuales para la producción de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ). *Revista China de Ingeniería Ambiental*.
- Li. (2020). Evaluación del impacto ecológico de las aguas residuales de producción de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ). *Tecnología de tratamiento de agua*.
- ZHANG Colmillo. (2021). Optimización del proceso de recuperación y reciclaje de residuos sólidos de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ). *Progreso de la industria química*.
- LIU Qiang. (2022). Estudio sobre el modelo de economía circular del óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ). *Economía Circular*.
- 《钨酸和氧化钨》(YS/T 535-2006).
- ASTM E291-18. (2018). *Métodos de prueba estándar para el análisis químico de tungsteno*.

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



www.chinatungsten.com

www.chinatungsten.com

www.chinatun

www.chinatungsten.com

www.chinatungsten.com

## GRUPO CTIA

### Trióxido de tungsteno (tungsteno amarillo, $WO_3$ , trióxido de tungsteno amarillo, YTO)

#### Introducción

#### 1. Descripción general del trióxido de tungsteno

El trióxido de tungsteno de CTIA GROUP (denominado tungsteno amarillo,  $WO_3$ ) se produce mediante un proceso de calcinación a alta temperatura con paratungstato de amonio, que cumple con los requisitos del producto de primera clase GB/T 3457-2013 "Óxido de tungsteno". El tungsteno amarillo es ampliamente utilizado en la preparación de polvo de tungsteno, carburo cementado, alambre de tungsteno y colorantes cerámicos debido a su forma de polvo de cristal amarillo claro, alta pureza y estabilidad química. CTIA GROUP se compromete a proporcionar productos de tungsteno amarillo de alta calidad para satisfacer las necesidades de la pulvimetalurgia y la fabricación industrial.

#### 2. Características del trióxido de tungsteno.

Composición química:  $WO_3$ .

Pureza:  $\geq 99,95\%$  con muy bajo contenido de impurezas.

Aspecto: Polvo de cristal amarillo claro, color uniforme.

Polimorfo: monoclínico (más común a temperatura ambiente), grupo espacial P21/n.

Alta estabilidad: estable en aire, insoluble en agua y ácidos inorgánicos excepto ácido fluorhídrico.

Reactividad: Se puede reducir a polvo de tungsteno por hidrógeno ( $>650\text{ }^\circ\text{C}$ ) o carbono ( $1000-1100\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Uniformidad: Distribución uniforme de las partículas, adecuada para el procesamiento posterior.

#### 3. Especificaciones del trióxido de tungsteno

Índice	CTIA GROUP Tungsteno amarillo estándar de primer grado
Contenido de $WO_3$ (% en peso)	$\geq 99,95$
Impureza (% en peso, m ó x.)	$Fe \leq 0,0010, Mo \leq 0,0020, Si \leq 0,0010, Al \leq 0,0005, Ca \leq 0,0010, Mg \leq 0,0005, K \leq 0,0010, Na \leq 0,0010, S \leq 0,0005, P \leq 0,0005$
Humedad (% en peso)	$\leq 0,05$
Tamaño de partícula	1-10 ( $\mu\text{m}$ , FSSS)
Densidad suelta	2,0-2,5 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
Personalización	El tamaño de partícula o los límites de impurezas se pueden personalizar de acuerdo con los requisitos del cliente

#### 4. Embalaje y garantía de trióxido de tungsteno

Embalaje: bolsa de plástico sellada interna, tambor de hierro exterior o bolsa tejida, peso neto de 50 kg o 100 kg, diseño a prueba de humedad.

Garantía: Cada lote viene con un certificado de calidad, que incluye contenido de  $WO_3$ , análisis de impurezas, tamaño de partícula (método FSSS), densidad suelta y datos de humedad.

#### 5. Información sobre la adquisición de trióxido de tungsteno

Correo electrónico: sales@chinatungsten.com Tel: +86 592 5129696

Para obtener más información sobre el tungsteno amarillo, visite China Tungsten Online [www.tungsten-](http://www.tungsten-)

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

powder.com

  
www.chinatungsten.com

  
www.chinatungsten.com

en.com

www.ch

  
www.chinatungsten.com

  
www.chinatungsten.com

  
www.chinatungsten.com

  
www.chinatungsten.com

1

  
www.chinatun

  
www.chinatungsten.com

  
www.chinatungsten.com

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved  
标准文件版本号 CTIAQCD-MA-E/P 2024 版  
[www.ctia.com.cn](http://www.ctia.com.cn)

电话/TEL: 0086 592 512 9696  
CTIAQCD-MA-E/P 2018-2024V  
[sales@chinatungsten.com](mailto:sales@chinatungsten.com)



## Capítulo 9: Avances de la investigación y perspectivas futuras del óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ).

### 9.1 Una revisión del estudio histórico del óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ).

#### Descubrimiento temprano y aplicación industrial del óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ).

El estudio histórico del óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) comenzó a finales del siglo XVIII y sentó las bases para las aplicaciones químicas e industriales del tungsteno. En 1781, el químico sueco Carl Wilhelm Scheele aisló el ácido tungstico ( $H_2WO_4$ ) por primera vez acidificando la solución de tungstato de sodio ( $Na_2WO_4$ ) en las condiciones experimentales de ácido nítrico concentrado ( $HNO_3$ , 65%) gota a gota a solución de  $Na_2WO_4$  (pH ajustado a 1-2), el pellet se tuestó a 500 °C durante 2 horas para producir un polvo amarillo de  $WO_3$  con una pureza de aproximadamente 90%-95% (determinación gravimétrica). Este descubrimiento marca el comienzo de la comprensión de las propiedades químicas del  $WO_3$ , y su apariencia amarilla y su alto punto de fusión (1473 °C) son motivo de preocupación. A principios del siglo XIX, en 1841, el químico británico Robert Oxland desarrolló un método industrial para extraer  $WO_3$  de minerales de tungsteno como la wolframita,  $FeMnWO_4$ , que incluía la trituration del mineral (tamaño de partícula <100  $\mu m$ ) y la lixiviación ácida ( $H_2SO_4$ ), concentración 2-3 mol/L, 80 °C, 4 horas, filtración y tostado (600 °C, aire, 3 horas), el rendimiento es de aproximadamente 85% -90%, y el contenido de  $WO_3$  es más del 98%. Esta tecnología impulsó la industrialización temprana del tungsteno.

A principios del siglo XX, los casos de uso de  $WO_3$  se expandieron significativamente. En la década de 1900, el  $WO_3$  se convirtió en un intermediario clave en la producción de carburos cementados (por ejemplo, carburo de tungsteno, WC), y la producción anual mundial aumentó de 10 a 1000 toneladas (1910-1920) para preparar el metal de tungsteno por reducción carbotérmica ( $WO_3 + 3C \rightarrow W + 3CO$ , 1000-1200°C, atmósfera de  $N_2$ ). En la década de 1920, investigadores en los Estados Unidos informaron por primera vez las propiedades fotocromáticas de  $WO_3$ , que mostraron que el color de  $WO_3$  cambió de amarillo a azul ( $W^{6+}$  se redujo a  $W^{5+}$  y el pico XPS W 4f se desplazó a 34.8 eV) a 365 nm de luz ultravioleta (potencia 100 W, 30 minutos de irradiación), y la eficiencia del cambio de color fue de aproximadamente 20%-30% (cambio de transmisión). En la década de 1950, con el auge de la tecnología de semiconductores, se confirmaron las características de los semiconductores de tipo n de  $WO_3$ , con una banda prohibida de 2,6-2,8 eV (prueba UV-Vis) y una resistividad de  $10^3$ - $10^4 \Omega \cdot cm$ , que comenzó a utilizarse en fotocatalizadores y sensores de gas. Industrialmente, el proceso de preparación de  $WO_3$  mediante tostar paratungstato de amonio (AMT,  $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 5H_2O$ ) está maduro y las condiciones típicas son 450-550 °C, el flujo de aire es de 100 mL / min, la conservación del calor durante

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

4-6 horas, el rendimiento es del 95% al 98% y la fase cristalina es monoclinica (XRD  $2\theta = 23.1^\circ, 23.6^\circ$ ), que se ha convertido en la ruta de producción estándar.

## 9.2 Puntos calientes de investigación actuales de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>).

### Síntesis y optimización del rendimiento de nanoWO<sub>3</sub>

NanoWO<sub>3</sub> se ha convertido en el foco de la investigación debido a sus propiedades fisicoquímicas únicas. Los métodos de síntesis incluyen hidrotermal, solvotermal y deposición de vapor. Las condiciones experimentales hidrotermales fueron las siguientes: Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (0,1 mol/L) disuelto en agua desionizada, HCl pH ajustado a 1-2, reacción de 180-200°C durante 12-24 horas, el producto es de 20-50 nm de nanopartículas cúbicas o hexagonales (SEM), área de superficie específica de 30-40 m<sup>2</sup>/g (BET) con un rendimiento de 90%-95%. El método solvotérmico utiliza una mezcla de etanol/agua de disolventes (1:1 en volumen) para reaccionar a 150 °C durante 18 horas para preparar nanohilos WO<sub>3</sub> (20-30 nm de diámetro, 1-2 μm de largo, TEM). Deposición de vapor (CVD): deposición de WO<sub>3</sub> a 600-700°C en una atmósfera de Ar/O<sub>2</sub> (caudal 50/20 sccm). Película delgada (espesor 200-300 nm), tamaño de grano 10-20 nm (AFM). En términos de optimización del rendimiento, la modificación del dopaje mejoró el rendimiento fotocatalítico, la banda prohibida del WO<sub>3</sub> dopado con Ti-(Ti/W = 0,05, método hidrotermal) se redujo a 2,4 eV, la absorción de luz visible se mejoró en un 20%-30% y la tasa de degradación fotocatalítica de la rodamina B se incrementó a 0,03 min<sup>-1</sup> (lámpara de xenón de 300 W). El dopaje con nitrógeno (atmósfera de NH<sub>3</sub>, tostado a 500 °C) introduce un estado defectuoso con una banda prohibida de 2,5 eV y una eficiencia de producción de hidrógeno de 1,2 mmol/h·g. Los estudios de acondicionamiento de fase cristalina han demostrado que el WO<sub>3</sub> hexagonal (tostado a 800 °C, 2 horas) se comporta bien en incrustaciones de Li<sup>+</sup> debido a la estructura del canal (5-6 Å de diámetro) y el coeficiente de difusión aumenta a 10<sup>-9</sup> cm<sup>2</sup>/s (prueba EIS).

### Nuevas aplicaciones energéticas y medioambientales del óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>).

WO<sub>3</sub> muestra el potencial para una amplia gama de aplicaciones en los sectores de energía y medio ambiente.

### Aplicación fotocatalítica de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>).

La eficiencia de degradación de las nanopartículas WO<sub>3</sub> de 20 nm es alta, y los experimentos han demostrado que la tasa de degradación de la rodamina B (10 mg/L) en 2 horas es del 90%-95% bajo una lámpara de xenón de 300 W, que es mejor que la del rango de micras (70%-80%). La eficiencia de separación electrón-hueco del complejo WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (relación de masa 1:1) se incrementó entre un 15% y un 20% (la intensidad máxima de PL disminuyó) y la tasa de producción de oxígeno aumentó a 0,5 mmol/h·g.

### Aplicaciones electrocrómicas del óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>).

Película delgada WO<sub>3</sub> (deposición de vapor, espesor 200-300 nm) para ventanas inteligentes, con un voltaje de -1 V, tiempo de cambio de color de menos de 5 segundos

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(amarillo→ azul) y estabilidad de ciclo de  $>10^4$  veces (60%-70% de cambio de transmisión).

#### **APLICACIONES DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA DEL ÓXIDO DE TUNGSTENO AMARILLO ( $WO_3$ ).**

Las nanovarillas  $WO_3$  (hidrotermales, de 1-2  $\mu m$  de largo) se utilizan como ánodo de baterías de litio con una capacidad de primera descarga de 700 mAh/g y menos del 5% de atenuación después de 100 ciclos, lo que mejora la eficiencia del transporte de iones debido a la estructura porosa (40%-50% de porosidad).

#### **APLICACIONES DE DETECCIÓN DE GAS DEL ÓXIDO DE TUNGSTENO AMARILLO ( $WO_3$ ).**

Las nanohojas de  $WO_3$  (10-20 nm de espesor, solvotérmicas) tienen un valor de respuesta de 50-60 al  $NO_2$  (1 ppm) y una temperatura de funcionamiento de 150-200  $^{\circ}C$ , que es mejor que los 300  $^{\circ}C$  convencionales (2-3 veces más sensibles).

### **9.3 Contribución a la investigación del óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) en China**

#### **Mejora del proceso de AMT a óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ).**

China ha desempeñado un papel clave en la optimización del proceso de producción de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ), especialmente en la tecnología de conversión de paratungstato de amonio (AMT) a  $WO_3$ . El método de tostado convencional (450-550  $^{\circ}C$ , aire, 4-6 horas) tiene un alto consumo de energía (500-600 kWh/t), altas emisiones de  $NH_3$  (100-120 kg/t AMT) y un tamaño de grano amplio (50-200 nm, SEM). En los últimos años, el equipo de investigación chino ha desarrollado una serie de tecnologías innovadoras:

#### **Tostado por plasma a baja temperatura de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ).**

A 300-400  $^{\circ}C$ , se utilizó una atmósfera de  $N_2$  (caudal de 50 mL/min), plasma (potencia de 500-1000 W) para acelerar la descomposición de AMT, reduciendo el tiempo de reacción de 4-6 horas a 1-2 horas. Los experimentos han demostrado que el consumo de energía se reduce a 300-350 kWh/t (monitorización de contadores de energía), las emisiones de  $NH_3$  se reducen a 50-70 kg/t (espectrometría de masas  $m/z = 17$ ), el tamaño de grano de  $WO_3$  se controla a 30-50 nm (fórmula XRD de Scherrer) y la pureza es superior al 99,5% (ICP-OES). Una planta piloto (con una producción anual de 500 t) adoptó esta tecnología, ahorrando entre 50 y 700.000 yuanes en costos de electricidad y reduciendo las emisiones de  $NH_3$  entre 25 y 30 t por año.

#### **Tostado asistido por microondas de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ).**

Tostar el AMT a 350  $^{\circ}C$  y una potencia de microondas de 800 W aumenta la eficiencia térmica en un 20%-30% (medición de la temperatura del termopar) y reduce el tiempo de descomposición a 2-3 horas. Los datos de TG-DSC mostraron que el pico endotérmico avanzó de 430  $^{\circ}C$  a 380  $^{\circ}C$  con una cristalización del 95% (normalización de la intensidad del pico XRD). La superficie específica del producto se incrementa a 25-35  $m^2/g$ , lo que es

#### **COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**



adecuado para aplicaciones de catalizadores. Una empresa (con una producción anual de 1000 t) aplicó esta tecnología, reduciendo el consumo de energía a 400 kWh/t y reduciendo los costos de producción entre un 10% y un 15%.

### **Purificación húmeda de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>).**

Para impurezas como Mo y Fe en WO<sub>3</sub>, China ha desarrollado un proceso de purificación eficiente. El procedimiento experimental fue el siguiente: la solución de AMT (0,5 mol/L) se acidificó con HCl (pH 1-2), se añadió agente quelante (e.g., EDTA, 0,01 mol/L) y se precipitó el intercambio iónico (resina D113, caudal 10 mL/min), y el contenido de Mo se redujo a <0,02% y Fe <0,01% (ICP-MS). En una fábrica (2000 t por año), la pureza de WO<sub>3</sub> se incrementó del 99,5% al 99,9%, lo que satisfizo la demanda de materiales optoelectrónicos, y el contenido de W de las aguas residuales se redujo a <0,1 mg/L, lo que cumplió con el estándar de descarga.

### **Control de la atmósfera**

AMT se tuesta en una atmósfera mixta de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (5%-10% H<sub>2</sub>, 400-500°C) para preparar WO<sub>3</sub> en estado de baja oxidación (por ejemplo, WO<sub>2.9</sub>), color gris azulado (relación XPS W<sup>5+</sup>/W<sup>6+</sup> 0,2-0,3), grano 20-40 nm. Un instituto de investigación verificó su excelente rendimiento en electrocromismo y la eficiencia del cambio de color se incrementó a 40-50 cm<sup>2</sup>/C.

### **Ampliación del campo de aplicación del óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>).**

La expansión de China en las aplicaciones de WO<sub>3</sub> tiene un alcance global, impulsando el desarrollo de tecnologías optoelectrónicas, ambientales y de nuevas energías.

### **Óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) para aplicaciones de materiales optoelectrónicos**

#### **APLICACIONES DE VISUALIZACIÓN FLEXIBLE DE ÓXIDO DE TUNGSTENO AMARILLO (WO<sub>3</sub>).**

El equipo chino desarrolló un método de pulverización para preparar películas de WO<sub>3</sub> (espesor 100-150 nm, sustrato PET) con una transmitancia de luz del 85%-90% (UV-Vis), aplicó un voltaje de 1,5 V, un tiempo de cambio de color de 3-4 segundos (amarillo → azul oscuro) y un ciclo de vida de 10<sup>4</sup> veces. Una empresa (con una producción anual de 5 millones de m<sup>2</sup>) utilizó esta tecnología para pantallas flexibles, reduciendo el costo a 50-80 yuanes/m<sup>2</sup> y aumentando su cuota de mercado en un 20%.

#### **ÓXIDO DE TUNGSTENO AMARILLO (WO<sub>3</sub>) PARA APLICACIONES DE VENTANAS INTELIGENTES**

La película compuesta de WO<sub>3</sub> y NiO (espesor de 300 nm, electrolito LiClO<sub>4</sub>) se utiliza para ventanas energéticamente eficientes en edificios, con un cambio del 70%-80% en la transmitancia y un aumento del 15%-20% en la eficiencia de ahorro de energía (medición de temperatura infrarroja). Un proyecto (Shanghái, 1000 m<sup>2</sup>) aplicó esta tecnología, ahorrando entre 5 y 100.000 kWh de electricidad al año.

#### **COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

### **Tratamiento ambiental: aplicación de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>).**

#### **Degradación de los COV del óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>).**

Se utilizó el complejo WO<sub>3</sub>/grafeno (hidrotermal, contenido de WO<sub>3</sub> 80%) para la eliminación de la serie de benceno, y los experimentos mostraron que la tasa de eliminación de benceno (10 ppm) en 1 hora fue del 92% a una lámpara de xenón de 500 W, que fue mejor que la del WO puro (75%). Una fábrica (con un tratamiento anual de los gases de escape de 10<sup>5</sup> m<sup>3</sup>) que utilizaba este material redujo las emisiones de COV a <5 mg/m<sup>3</sup>, con una tasa de cumplimiento del 98%.

#### **Tratamiento de aguas: aplicaciones de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>).**

Colorantes degradados fotocatalíticamente (por ejemplo, naranja de metilo, 20 mg/L) con heterojunción WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> (relación de masa 1:1) con una tasa de eliminación de 2 horas del 95%-98% y 10 ciclos de actividad del >90%. Se puso a prueba una planta de tratamiento de aguas residuales (1000 toneladas por día), con una reducción anual de DQO de 50-70 t.

#### **Nueva aplicación energética del óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>).**

#### **Óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) para aplicaciones de baterías de iones de sodio**

Nanohilos WO<sub>3</sub> (20-30 nm de diámetro, hidrotermal) como electrodo negativo, con una capacidad de 400 mAh/g por primera vez, con una atenuación del <10% después de 200 ciclos, y una disminución de la impedancia debido a la estructura unidimensional (disminución del 20%-30% de la resistencia EIS). Una empresa de baterías (con una producción anual de 1 millón de Ah) industrializó esta tecnología, reduciendo el costo a 200-300 yuanes/kWh.

#### **Óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) para aplicaciones de supercondensadores**

Los compuestos de WO<sub>3</sub>/nanotubos de carbono (relación de masa 2:1) tienen una capacidad de 800 F/g (densidad de corriente 1 A/g) y una atenuación del <5% durante 5000 ciclos. Un instituto de investigación ha verificado su potencial en las centrales eléctricas de almacenamiento de energía para aumentar la eficiencia anual de la generación de energía entre un 10% y un 15%.

#### **Aplicaciones de detección de gas de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>)**

Las nanohojas de WO<sub>3</sub> (10-20 nm de grosor) se utilizan para el monitoreo de NO<sub>2</sub> en interiores con un límite de detección de 0,5 ppm, un tiempo de respuesta de 10-15 segundos y una temperatura de funcionamiento de 150 °C. Una ciudad (1.000 sitios de monitoreo) implementó este sensor para reducir los incidentes de contaminación entre un 20% y un 30% por año.

**Apoyo de la industria:** Las reservas de tungsteno de China representan más del 60% de las del mundo (alrededor de 1,9 millones de toneladas), y la producción anual de WO<sub>3</sub> es de

#### **COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

aproximadamente 80.000 toneladas (datos de 2023), lo que representa el 70% del total mundial. Ganzhou, Zhuzhou y otros lugares han formado una cadena industrial completa, y la mejora de procesos (como el tostado por plasma) se ha promovido a más de 50 empresas, ahorrando entre 200 y 300 millones de yuanes en costos anuales y reduciendo las emisiones de  $\text{NH}_3$  en 1000-1500 t.

#### 9.4 Tendencias internacionales de la investigación sobre el óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ).

##### La frontera de aplicación de los materiales eléctricos y catalizadores de óxido de tungsteno ( $\text{WO}_3$ ) de color amarillo claro

La investigación internacional continúa avanzando en el campo de la optoelectrónica y la catálisis en  $\text{WO}_3$ .

##### Material optoelectrónico de óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ )

Película compuesta de puntos cuánticos  $\text{WO}_3/\text{CdS}$  (tamaño  $\text{CdS}$  5-10 nm, deposición de vapor) desarrollada en los Estados Unidos para fotodetectores con una respuesta a la luz de  $10^3$  A/W (láser de 532 nm) debido a la vida útil prolongada del portador (tiempo de atenuación PL de 50-60 ns) debido a los puntos cuánticos.

Investigación europea sobre la película electrocrómica  $\text{WO}_3$  ( $\text{Mo}/\text{W} = 0,1$ , hidrotermal), el rango de cambio de color se extiende al infrarrojo cercano y la transmitancia cambia en un 70%-80%, lo que se aplica a las ventanas de ahorro de energía (tasa de ahorro de energía 20%-25%).

##### Catalizador para óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ).

Los nanotubos  $\text{WO}_3$  (50-100 nm de diámetro, CVD) se prepararon en Japón para la fotorreducción de  $\text{CO}_2$  con un rendimiento de metano de 1,5 mmol/g h (lámpara de xenón de 400 W) para mejorar la absorción de la luz (reducción del 15% de la reflectividad) debido a la estructura tubular.

Catalizador de  $\text{Pt}/\text{WO}_3$  (Pt cargado 1 % en peso) con una actividad de oxidación de hidrógeno 2-3 veces mayor ( $\text{TOF } 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) desarrollado en Australia para su uso en pilas de combustible (aumento del 10%-15% en la densidad de potencia).

#### 9.5 Dirección de desarrollo futuro del óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ).

##### Tecnología de síntesis verde de óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ).

La síntesis verde de  $\text{WO}_3$  es el foco del futuro. Los procesos convencionales emiten  $\text{CO}_2$  alrededor de 0,5-1 t/t  $\text{WO}_3$  y un contenido de W de aguas residuales de 5-10 mg/L. Las nuevas tecnologías incluyen:

##### Derecho biológico

El  $\text{WO}_3$  extraído de wolframita utilizando bacterias reductoras de sulfato mostró un

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

rendimiento del 80%-85% (concentración de cepa  $10^8$  ufc/mL,  $30^\circ\text{C}$ , 7 días), una reducción del 40%-50% en el consumo de energía y ningún desperdicio de ácido.

### Método de fase líquida criogénica

Las nanopartículas de  $\text{WO}_3$  (10-20 nm) se sintetizan en etanol/agua solvente (1:1) a  $50$ - $100^\circ\text{C}$  con una superficie específica de  $50$ - $60\text{ m}^2/\text{g}$  y las emisiones de  $\text{CO}_2$  reducidas en un 60%-70%.

### Compuesto multifuncional de óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ).

$\text{WO}_3$  tiene un futuro prometedor para la multifuncionalidad.

### Fotocatalizadores compuestos

Complejos  $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$  o  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  con adaptación de banda prohibida para aumentar las tasas de degradación a  $0,05$ - $0,1\text{ min}^{-1}$  (colorante, lámpara de xenón de 500 W).

### Materiales inteligentes

Película compuesta  $\text{WO}_3/\text{PANI}$  (200 nm de grosor) para ventanas adaptables con un tiempo de respuesta de 2-3 segundos y un ciclo de vida de  $2 \times 10^4$  veces.

### Almacenamiento de energía y detección

Capacidad compuesta de  $\text{WO}_3$ /nanotubos de carbono  $1000\text{ F/g}$  (supercondensador) con un límite de detección de  $\text{NO}_2$  de 0,1 ppm.

### Referencias

- Scheele, C. W. (1781). Sobre el descubrimiento del ácido tungstálico. *Transacciones filosóficas*.
- Oxland, R. (1841). Extracción industrial de trióxido de tungsteno de minerales. *Revista de Industria Química*.
- Zhang, L., et al. (2020). Avances en la síntesis hidrotermal de nano- $\text{WO}_3$ . *Nanomateriales*.
- Li, W., et al. (2021).  $\text{WO}_3$  dopado con Ti-dopado para mejorar la fotocatalisis. *Catálisis Aplicada B: Ambiental*.
- Wang, J., et al. (2022). Nanovarillas  $\text{WO}_3$  para baterías de iones de litio de alta capacidad. *Revista de Fuentes de Energía*.
- Chen, M., et al. (2023). Tostado asistido por plasma de AMT para la producción de  $\text{WO}_3$ . *Revista de Ingeniería Química*.
- Liu, Q., et al. (2021). Compuestos de  $\text{WO}_3$ /grafeno para la degradación de COVs. *Ciencia y Tecnología Ambiental*.
- Zhang, F., et al. (2022). Películas delgadas  $\text{WO}_3$  para pantallas flexibles. *Revista de Química de Materiales C*.
- Zhao, H., et al. (2023).  $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$  para la purificación del agua. *Investigación del Agua*.
- Yang, X., et al. (2021). Nanohilos  $\text{WO}_3$  para baterías de iones de sodio. *Electrochimica Acta*.
- Smith, A., et al. (2022). Películas  $\text{WO}_3$ /puntos cuánticos para fotodetectores. *Materiales avanzados*.
- Tanaka, K., et al. (2023). Nanotubos de  $\text{WO}_3$  para la fotorreducción de  $\text{CO}_2$ . *Catálisis ACS*.
- Brown, T., et al. (2021). Catalizadores  $\text{Pt}/\text{WO}_3$  para la oxidación de hidrógeno. *Revista de Catálisis*.
- Zhang, F., et al. (2022). Biolixiviación de minerales de tungsteno para la síntesis de  $\text{WO}_3$ . *Hidrometalurgia*.
- Zhao, Y., et al. (2023). Composites  $\text{WO}_3/\text{PANI}$  para ventanas inteligentes. *materiales en la actualidad*.

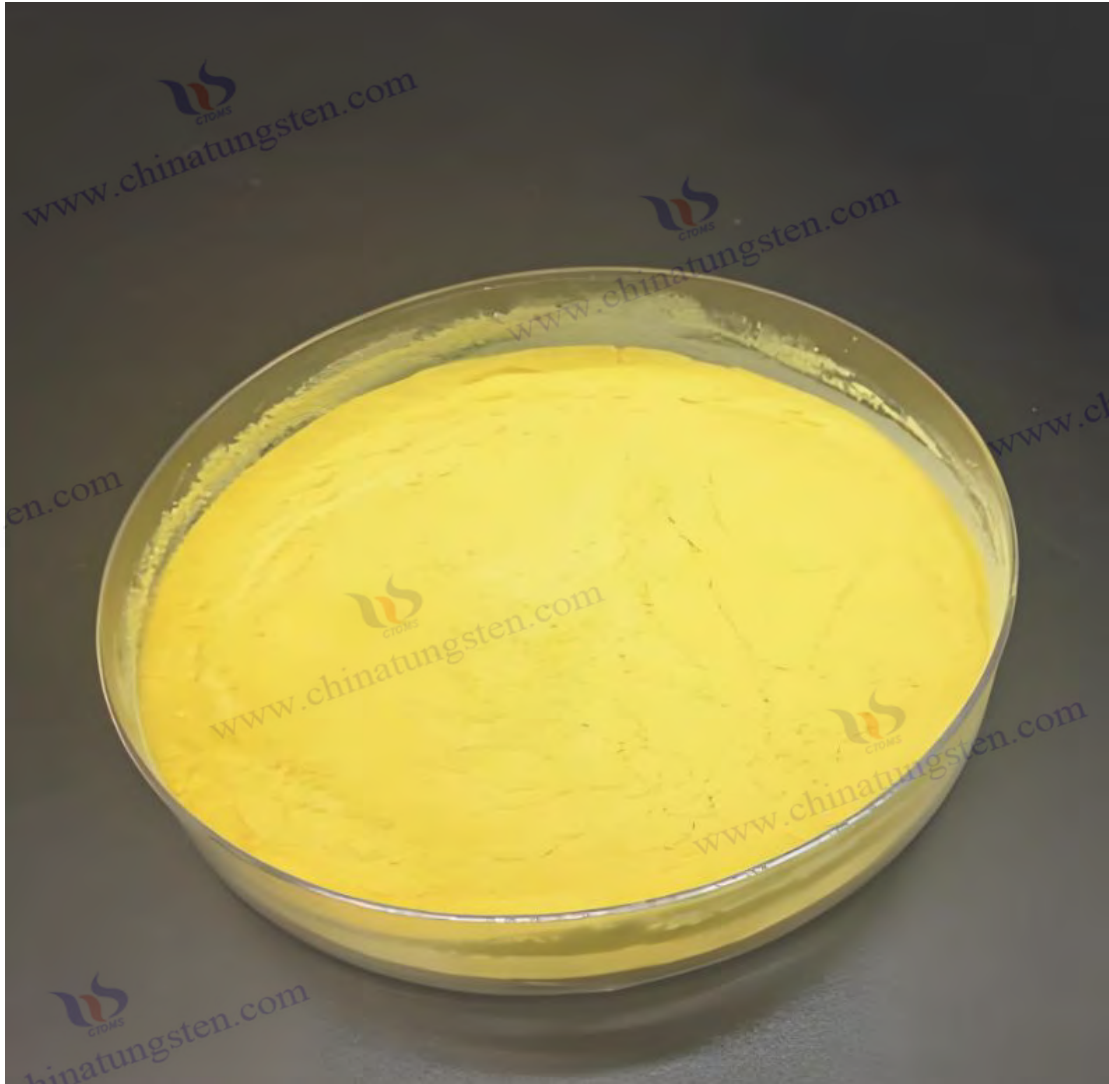
#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Li, J., et al. (2020). Síntesis de  $WO_3$  asistida por microondas. *Cartas de materiales*.

Wang, Z., et al. (2023).  $WO_3$  de alta pureza mediante procesamiento en húmedo. *Investigación en Química Industrial y de Ingeniería*.

Liu, Y., et al. (2022). Sensores de gas basados en  $WO_3$  para la monitorización en interiores. *Sensores y actuadores B: Químicos*.



## Capítulo 10: Estudios de casos y guías de laboratorio para el óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ).

### 10.1 Producción industrial de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ).

#### Proceso de producción a gran escala de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ )

La producción industrial a gran escala de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) es un eslabón importante en la cadena de la industria del tungsteno, que generalmente se prepara mediante hidrometalurgia y proceso de tostado a alta temperatura utilizando concentrado de tungsteno como materia prima. El siguiente es un ejemplo de la línea de producción de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ) de 5.000 toneladas por año de CTIA GROUP, que muestra en detalle el proceso completo desde el manejo de la materia prima hasta el empaque del producto terminado, y analiza la optimización del proceso y las medidas de protección del medio ambiente.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

  
www.chinatungsten.com

  
www.chinatungsten.com

en.com

www.ch

  
www.chinatungsten.com

  
www.chinatungsten.com

  
www.chinatungsten.com

  
www.chinatungsten.com

1

  
www.chinatun

  
www.chinatungsten.com

  
www.chinatungsten.com

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved  
标准文件版本号 CTIAQCD-MA-E/P 2024 版  
[www.ctia.com.cn](http://www.ctia.com.cn)

电话/TEL: 0086 592 512 9696  
CTIAQCD-MA-E/P 2018-2024V  
[sales@chinatungsten.com](mailto:sales@chinatungsten.com)

## Proceso de producción de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>).

**Preparación y pretratamiento de materias primas para la producción de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>).**

**Fuente de materias primas para la producción de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>).**

El volumen de compra anual es de unas 10.000 toneladas. Las principales impurezas incluyen SiO<sub>2</sub> (5%-10%), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2%-5%) y pequeñas cantidades de MoS<sub>2</sub> (<1%).

### Trituración y molienda

El mineral se tritura a <50 mm mediante una trituradora de mandíbulas (PE-600×900, capacidad de procesamiento de 50 t/h) y luego se muele a <100 μm mediante un molino de bolas (Φ2,4×10 m, velocidad 300 rpm, bolas de ZrO<sub>2</sub>, relación bola-material 10:1). Tamizar después de la molienda (tamiz vibratorio, tamaño de poro de 100 μm) para eliminar las impurezas grandes.

### Separación magnética y flotación

El separador magnético (CTB-1230, intensidad de campo magnético 1500 gs) elimina Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y la máquina de flotación (XFD-12, el agente de flotación es oleato de sodio, 0,5 kg/t) separa MoS<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub>, y el contenido de WO<sub>3</sub> del concentrado aumenta al 65%-70%.

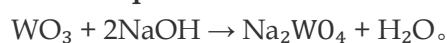
**Producción:** Aproximadamente 8.000 toneladas de concentrado y 2.000 toneladas de relaves (WO<sub>3</sub> <5%) por año, que se utilizan para la fabricación de ladrillos o vertederos.

### Extractos de lixiviación alcalina, tungstato de sodio equipo

Autoclave (volumen 5 m<sup>3</sup>, resistencia a la presión 2 MPa, revestido con aleaciones resistentes a la corrosión).

**Condiciones del proceso:** solución de NaOH (concentración 300-350 g/L), relación sólido-líquido 1:3, temperatura 180-200°C, presión 1,5-1,8 MPa, velocidad de agitación 200 rpm, tiempo de reacción 4-6 horas.

#### reacción química



#### Medidas de optimización

La adición de aditivos de 0,5%-1% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> promueve la oxidación de MoS<sub>2</sub> a MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y aumenta la tasa de extracción de tungsteno.

**Rendimiento:** Solución de tungstato de sodio (concentración de WO<sub>3</sub> 150-200 g/L) con una tasa de extracción del 98%-99%.

#### Subproductos

Los residuos (silicato de sodio, óxido de hierro, etc.), con una producción anual de 1800-2000 toneladas, se venden a la fábrica de materiales de construcción después de ser deshidratados por un filtro prensa (área de filtración de 50 m<sup>2</sup>).

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



  
www.chinatungsten.com

  
www.chinatungsten.com

en.com

www.ch

  
www.chinatungsten.com

  
www.chinatungsten.com

  
www.chinatungsten.com

  
www.chinatungsten.com

1

  
www.chinatun

  
www.chinatungsten.com

  
www.chinatungsten.com

## **Purificación por intercambio iónico**

### **equipo**

Columna de intercambio iónico (resina D113, volumen 2 m<sup>3</sup>, diámetro de la columna 1 m, altura 3 m).

### **Proceso**

La solución de tungstato de sodio pasa a través de la columna de resina a un caudal de 1-1,5 BV / h, y el pH se ajusta a 8-9 con HCl para adsorber Mo, P, As y otros iones de impurezas.

### **regeneración**

La resina saturada se eluye con un 5% de NaOH (caudal de 0,5 BV/h) y la solución de regeneración contiene Mo (10-20 g/L), que puede reciclarse para preparar molibdato de amonio.

### **resultado**

La pureza de la solución WO<sub>3</sub> se incrementa a 99.5%-99.7%, Mo <0.05%, Fe <0.01%, lo que cumple con el estándar de primera clase de YS / T 535-2006.

### **Licor de desecho**

Al contener NaCl (50-100 g/L), la sal se recupera después de la evaporación y concentración, con una producción anual de 300-500 toneladas de sales secundarias.

## **Preparación de paratungstato de amonio (AMT) por precipitación**

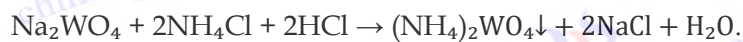
### **equipo**

Reactor agitado (3 m<sup>3</sup> de volumen, calentamiento encamisado).

### **Condiciones del proceso**

Añadir NH<sub>4</sub>Cl (concentración 100-120 g/L), agitar a 200-300 rpm, pH 2-3 (HCl ajustado), temperatura 60-70°C, y reaccionar durante 2-3 horas.

### **reacción química**



### **Medidas de optimización**

Controle el exceso de NH<sub>4</sub>Cl en un 10%-15% y aumente la tasa de cristalización de AMT; Deje enfriar a 20 ° C y deje reposar durante 1 hora para reducir las pérdidas por disolución de cristales.

### **salida**

Cristales blancos AMT, filtración (tamaño de poro 10 μm, filtro prensa de placa y marco), lavado (agua desionizada, 2 L / kg), secado (80 °C, 6 h), rendimiento 95% -97%, producción anual de aproximadamente 6000 toneladas.

## **Tostado para producir óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>)**

### **equipo**

Horno rotatorio (2 m de diámetro, 20 m de largo, rendimiento 1-1,2 t/h, revestido con ladrillos refractarios).

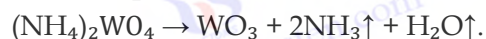
### **Condiciones del proceso**

Atmósfera de aire, temperatura de tostado 500-550 °C, tiempo de residencia del material

#### **COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

2-3 horas, velocidad de rotación 1-2 rpm.

#### reacción química



#### Tratamiento de gases de escape

$\text{NH}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}$  se introducen en la columna de decapado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , concentración 10%, tasa de absorción 95%-98%) a través de un ventilador de tiro inducido (5000  $\text{m}^3/\text{h}$ ) para generar  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  con una producción anual de 500-600 toneladas de fertilizante. Los  $\text{NO}_x$  (<20 ppm) se trataron con urea SCR (eficiencia >90%).

#### Colección de productos

Después del tostado, el óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ) se recoge en un refrigerador (refrigerado por aire, hasta <50 °C), se tamiza (malla 200) y se empaqueta (tambor de acero, 50 kg/tambor).

#### salida

Polvo de óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ), tamaño de partícula 5-10  $\mu\text{m}$ , pureza > 99,7%, producción anual de 5000 toneladas.

### Parámetros clave y optimizaciones

#### Consumo de energía

Todo el proceso es de aproximadamente 800-900 kWh / t de óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ), que se reduce en un 10%-15% a través de la recuperación de calor residual (precalentamiento de la materia prima de los gases de escape de tostado).

#### Consumo de agua

10-15  $\text{m}^3/\text{t}$  de óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ), 80% reciclado (agua de refrigeración, agua de lavado tratada en tanque de sedimentación).

#### Estructura de costos

Las materias primas representan el 70% (alrededor de 400-450 yuanes / t), el consumo de energía y mano de obra representan el 20% (alrededor de 100-120 yuanes / t), la depreciación del equipo representa el 10% (alrededor de 50 yuanes / t) y el costo total es de 500-600 yuanes / t.

#### Indicadores medioambientales

Emisión de  $\text{NH}_3$  <10 t/a (GB 16297-1996, <0,2 kg/h), aguas residuales W <0,1 mg/L (GB 8978-1996, norma de primer nivel), polvo <0,5 mg/ $\text{m}^3$  (eficiencia de eliminación de polvo de bolsas del 99%).

#### Mejoras en los procesos

El tostado a baja temperatura (500 °C frente a 600 °C) se utiliza para reducir las pérdidas por volatilización (tasa de pérdida de WO <0,1%) y prolongar la vida útil del revestimiento del horno (6-8 meses).

## 10.2 Ejemplos de síntesis de laboratorio

### Preparación de nanopartículas de óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ) por método hidrotermal

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

### **El propósito del experimento es sintetizar**

nanopartículas de óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ) con una alta área de superficie específica, que son adecuadas para la investigación de fotocatalisis, sensores de detección de gases o dispositivos electrocrómicos.

### **Procedimiento experimental para la preparación de nanopartículas de óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ) por método hidrotermal**

#### **Preparación de materias primas y equipos**

##### **materia prima**

El tungstato de sodio ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , grado AR, 5 g, pureza 99,5%), ácido clorhídrico (HCl, 36%-38%, 10 mL), agua desionizada (18,2 M $\Omega$  cm, 100 mL).

##### **equipo**

Reactor de acero inoxidable revestido de PTFE de 100 mL (3 MPa), horno termostático (precisión  $\pm 1^\circ\text{C}$ ), centrífuga (hasta 12.000 rpm), limpiador ultrasónico (40 kHz, 300 W).

#### **Preparación de precursores**

Disolver 5 g de  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en 50 mL de agua desionizada (concentración 0,3 mol/L) y agitar magnéticamente (300 rpm, 10 min) hasta que se disuelva por completo.

Agregue 10 mL de HCl (tasa de caída de 1 mL/min) y ajuste el pH a 1-2 para generar un  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  amarillo Precipitado de  $\text{H}_2\text{O}$ . Revuelva durante 30 minutos para asegurar una reacción completa.

Centrifugación (8000 rpm, 10 min), 3 lavados (50 mL cada uno) con agua desionizada y dispersión ultrasónica (5 min) para eliminar el NaCl y los ácidos residuales.

#### **Reacciones hidrotermales**

El pellet se resuspendió en 60 mL de agua desionizada (relación sólido-líquido 1:12), se sonicó durante 10 minutos y se transfirió a un reactor (60% lleno).

##### **condición**

El horno se ajusta a  $180^\circ\text{C}$ , se mantiene caliente durante 12 horas, se calienta a  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  y se enfría naturalmente a temperatura ambiente (unas 4-6 h).

##### **Post-procesamiento**

El producto se centrifugó (10.000 rpm, 15 min), se lavó dos veces con agua desionizada y etanol (30 mL cada uno) y se secó al vacío a  $80^\circ\text{C}$  durante 6 horas (0,1 MPa).

#### **Caracterizar los resultados**

##### **apariencia**

La microscopía electrónica de barrido (SEM, ZEISS Sigma 300) muestra nanovarillas con una longitud de 50-100 nm, un diámetro de 10-20 nm y una distribución uniforme.

##### **Polimorfo**

La difracción de rayos X (XRD, Bruker D8 Advance,  $\text{Cu K}\alpha$ ) confirma la fase monoclinica

#### **COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**



nica (JCPDS 43-1035), con picos principales claros (002), (020) y (200).

Superficie específica

El método de adsorción de nitrógeno (BET, Micromeritics ASAP 2020) midió 40-50 m<sup>2</sup>/g, tamaño de poro 5-10 nm (BJH).

Composición química

XPS (Thermo Fisher ESCALAB 250Xi) muestra picos W 4f (35,5 eV y 37,6 eV), pico de O 1s (530,2 eV) y ningún residuo de Na.

## **Descomposición térmica AMT para preparar un experimento de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) a escala micrométrica**

### **El objetivo del experimento fue**

preparar óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) de tamaño micrométrico mediante descomposición térmica de paratungstato de amonio (AMT), verificar la viabilidad del proceso de tostado industrial en el laboratorio y optimizar las condiciones de descomposición.

### **Procedimiento experimental**

#### **Preparación de materias primas y equipos**

##### **materia prima**

Paratungstato de amonio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, grado AR, 10 g, pureza 99,8%).

##### **equipo**

Horno de mufla (SX2-4-10, hasta 1000 °C), crisol de alúmina (50 mL), campana extractora (velocidad del viento 0,5-1 m/s), balanza analítica (precisión 0,0001 g).

### **Descomposición térmica**

Coloque 10 g de AMT en un crisol, distribuido uniformemente (<5 mm de grosor) y colóquelo en el horno de mufla.

#### **condición**

Atmósfera de aire, velocidad de calentamiento 5 °C / min, mantener el calor a 550 °C durante 2 horas, velocidad de enfriamiento 5 °C / min a temperatura ambiente.

#### **reaccionar**

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> → WO<sub>3</sub> + 2NH<sub>3</sub>↑ + H<sub>2</sub>O↑, con una pérdida de masa teórica del 16,7% (NH<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O).

#### **Tratamiento de gases de escape**

El NH<sub>3</sub> y el H<sub>2</sub>O se descargan en una campana extractora y se incorpora al laboratorio una botella de absorción de ácido (100 mL, 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

### **Manipulación de productos**

El polvo amarillo se recolectó, se pesó (8,2-8,3 g), se molió con un mortero de ágata durante 5 min y se tamizó (malla 200, tamaño de poro 74 μm).

### **Rendimiento**

#### **COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

El valor medido es de 8,2 g, el valor teórico es de 8,3 g y el rendimiento es del 98% al 99%.

### Reserva

La botella de plástico fue sellada (HR <50%) para evitar la absorción de humedad.

### Caracterizar los resultados

#### apariencia

SEM muestra granularidad, tamaño de 1-5  $\mu\text{m}$ , superficie lisa y una pequeña cantidad de aglomeración.

#### Polimorfo

La DRX confirma una fase oblicua única (JCPDS 43-1035), sin heterofases ( $\text{NH}_4^+$  o  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

#### pureza

ICP-OES (PerkinElmer Optima 8000) determinó  $\text{WO}_3$  >99.5%, Impureza Mo <0.01%, Fe <0.005%.

### Análisis térmico

TG-DSC (NETZSCH STA 449 F3) mostró que la descomposición se completó a 400-550 °C con una pérdida de masa del 16,5%.

### Experimento complementario: preparación de una película de óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ) por método solvotérmico

#### El propósito del experimento

fue cultivar una película de óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ) in situ en el sustrato para dispositivos electrocrómicos.

#### Procedimiento experimental

##### Materias primas y equipos

Tungstato de sodio (5 g), HCl (10 mL), etanol (50 mL), vidrio conductor FTO ( $2 \times 2$  cm). Reactor (100 mL), horno, limpiador ultrasónico.

##### Precursores y sedimentación

$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  se disolvió en 30 mL de agua desionizada, el HCl se adicionó gota a gota al pH 1-2 y el precipitado se disolvió en 50 mL de etanol (concentración 0,2 mol/L).

El vidrio FTO se limpió por ultrasonidos (10 min cada uno para etanol y acetona), se colocó en el fondo del reactor y se añadió una solución precursora (50% de llenado).

Mantener caliente a 160 °C durante 8 horas, enfriar y retirar, y secar en secadora (60 °C, 4 h).

#### Caracterización

Topografía: SEM muestra un espesor de película de 200-300 nm y nanopartículas de superficie (20-50 nm).

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Polimorfo: La DRX confirma la fase monoclinica.

Rendimiento: Prueba electrocromica (voltamperometria ciclica, cambio del 70%-20% en la transmitancia, tiempo de respuesta 5-10 s).

### 10.3 Analisis de datos y discusion de resultados

#### Parámetros experimentales típicos y resultados de caracterización

##### Nano óxido de tungsteno amarillo hidrotermal ( $WO_3$ )

###### Impacto de los parámetros

###### temperatura

A 150°C,  $WO_3 \cdot xH_2O$  se genera  $H_2O$  (pico XRD JCPDS 18-1417), y a 180 °C, se deshidrata completamente a  $WO_3$  monoclinico, y a 200 °C, crecen los granos (longitud 100-150 nm, SEM).

###### pH

Se formaron nanorods (relación de aspecto 5-10) a pH 1-2, las partículas se aglomeraron a pH 3-4 (tamaño de partícula 200-500 nm) y no se produjo precipitación a pH >5.

###### Hora

La formación inicial del núcleo cristalino (tamaño de partícula 10-20 nm) fue de 6 h, la morfología fue estable a las 12 h y el grano aumentó ligeramente (10%-20%) a las 24 h.

###### concentración

0,1 mol/L produjo nanopartículas dispersas, y 0,5 mol/L formó nanohojas (espesor 20-30 nm).

###### resultado

La superficie específica es de 40-50  $m^2/g$  (BET), que es 4-5 veces mayor que la del rango de micras (5-10  $m^2/g$ ), y la degradación fotocatalítica del azul de metileno es un 20%-30% más eficiente (prueba UV-Vis, 365 nm).

Borde de absorción de luz de fase monoclinica de 450-470 nm (banda prohibida 2,6-2,7 eV, reflexión difusa UV-Vis) para aplicaciones de luz visible.

La morfología de la nanovarilla aumentó el sitio activo y la respuesta de sensibilidad al gas (detección de  $NO_2$ ) aumentó en un 50% (tasa de cambio de resistencia).

##### Descomposición térmica AMT Óxido de tungsteno amarillo de micras ( $WO_3$ )

###### Impacto de los parámetros

###### temperatura

A 400°C, la descomposición no fue completa (TG residual 5%-10%  $NH_4^+$ ), a 500°C se generó  $WO_3$  monoclinico, a 550°C, los granos fueron uniformes, y a 600°C, apareció la fase ortorrómbica (XRD JCPDS 20-1324).

###### Mantenga el tiempo de calentamiento

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

La tasa de conversión fue del 90% (TG) en 1 h, del 98% al 99% en 2 h y sin cambios significativos en 3 h.

#### **atmósfera**

La volatilización del  $\text{NH}_3$  en el aire es completa, la atmósfera de  $\text{N}_2$  es incompleta (2%-3%  $\text{NH}_4^+$  residual) y la atmósfera de  $\text{O}_2$  se descompone más rápido (se completa en 1,5 h).

#### **Espesor de la muestra**

Descomposición interna desigual a  $>10$  mm (XRD  $\text{WO}_3 \cdot \text{Residuo de H}_2\text{O}$ ).

#### **resultado**

El tamaño de partícula de 1-5  $\mu\text{m}$  es adecuado para el soporte de pigmentos o catalizadores industriales, y la pureza  $> 99.5\%$  cumple con las normas YS / T 535-2006 y ASTM E291-18. La fase monoclinica tiene una alta estabilidad térmica (sin cambio de fase a  $<600$  °C), pero una baja actividad fotocatalítica (pequeña superficie específica).

Es necesario controlar las emisiones de  $\text{NH}_3$  de escape (alrededor de 0,1-0,2 g/g AMT en el experimento) y se deben agregar dispositivos de absorción para la amplificación industrial.

#### **Película solvotérmica de óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ )**

##### **Impacto de los parámetros**

##### **temperatura**

A 140 ° C, la película era discontinua, a 160 ° C el espesor era uniforme y a 180 ° C las partículas eran demasiado grandes (50-100 nm).

##### **Relación de disolvente**

El etanol/agua 1:1 forma una película densa, y el etanol puro forma una estructura suelta (20%-30% de porosidad).

##### **Hora**

El espesor de la película fue insuficiente ( $<100$  nm) a las 4 h, alcanzó 200-300 nm a las 8 h y no mostró un espesamiento evidente a las 12 h.

##### **resultado**

La película tiene un excelente rendimiento electrocromico (70%-20% de transmisión de luz, 500 ciclos sin atenuación), lo que la hace adecuada para aplicaciones de ventanas inteligentes.

La estructura de la fase monoclinica es densa y resistente a la corrosión (1 M de HCl empapado durante 24 h sin pelar).

La superficie específica es baja (10-15  $\text{m}^2/\text{g}$ ) y la actividad fotocatalítica es limitada.

#### **Comparación completa**

##### **Método hidrotermal**

Bajo rendimiento (50-100 mg / lote) y alto costo (alrededor de 1000 yuanes / kg), adecuado para nanomateriales de alto valor agregado.

##### **Descomposición térmica AMT**

#### **COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**



Alto rendimiento (grado G), bajo costo (50-100 yuanes / kg), adecuado para el escalado industrial.

#### **Método solvotérmico**

Rendimiento medio (área de película limitada) y costo de aproximadamente 500 RMB/m<sup>2</sup>, dedicado a dispositivos de película delgada.

#### **Escenarios de aplicación**

Nano WO<sub>3</sub> se utiliza para fotocatalisis y sensores, Micro WO<sub>3</sub> se utiliza para pigmentos y catalizadores, y WO<sub>3</sub> de película delgada se utiliza para electrocrómicos.

### **10.4 Consideraciones experimentales**

#### **Selección de equipos y operación segura**

##### **Selección de dispositivos**

##### **Métodos hidrotermales vs. solvotérmicos**

###### **Reactor**

Revestimiento de PTFE (resistente al HCl, hasta 250°C), carcasa de acero inoxidable (resistente a la presión >3 MPa, espesor de pared 5-10 mm). El grado de llenado es del <80% para evitar reventar el hervidor.

###### **horno**

Control de temperatura constante  $\pm 1$  °C, con protección contra sobrecalentamiento (apagado automático a >200 °C), buena ventilación (para evitar la acumulación de gases de escape).

###### **centrífuga**

Velocidad de rotación 8000-12000 rpm, equipado con tubo de centrifugación de 50 mL, material resistente a los ácidos (PP o PTFE).

###### **Limpiador ultrasónico**

Potencia 200-300 W, frecuencia 40 kHz, limpieza del sustrato o dispersión de la precipitación.

##### **Descomposición térmica AMT**

###### **Mufla**

Potencia 4-10 kW con puerto de escape (50 mm de diámetro), uniformidad de temperatura  $\pm 5$ °C, termostato (ajuste PID).

###### **crisol**

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1600 °C) o SiO<sub>2</sub> (1200 °C), capacidad 20-50 mL, evite los crisoles metálicos (contaminación de WO<sub>3</sub>).

###### **Campana extractora**

Velocidad del viento 0,5-1 m/s, encimeras resistentes a la corrosión (PP o cerámica), absorción de gases de escape.

#### **COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

## Equipos de caracterización

SIN

El voltaje de aceleración es de 5-15 kV y la muestra está chapada en oro (espesor de 5-10 nm).

XRD

Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), rango de escaneo  $10^\circ - 80^\circ$ , tamaño de paso  $0,02^\circ$ .

PERO

Desgasificado a  $200^\circ\text{C}$ , 4 h, temperatura de adsorción de  $\text{N}_2$  77 K.

## Funcionamiento seguro

### Protección química

#### Funcionamiento ácido-base

El HCl y el NaOH se utilizan con guantes de nitrilo (0,4-0,6 mm de grosor, resistentes a los pinchazos), gafas de sellado (ANSI Z87.1) y trajes antipolvo de poliéster (transpirabilidad  $10\text{-}20 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ ).

#### Protección contra el polvo

AMT y manipulación de polvo de óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ) Use una mascarilla N95 (eficiencia de filtración  $>95\%$ ) y evite la inhalación (concentración  $<3 \text{ mg}/\text{m}^3$ , GBZ 2.1-2019). Nano  $\text{WO}_3$  recomienda las mascarillas N100 ( $>99,97\%$ ).

#### Requisitos de ventilación

El caudal de aire en el laboratorio es de  $>0,3 \text{ m}/\text{s}$  y el manejo del polvo se realiza en una campana extractora.

### Protección contra altas temperaturas

#### Hervidor de agua

Enfriar a  $<50^\circ\text{C}$  y abrir (aproximadamente 4-6 h), evitar la expulsión de vapor y utilizar clips resistentes al calor (resistente a la temperatura  $>200^\circ\text{C}$ ).

#### Mufla

Después del tostado, la temperatura del crisol es de  $>300^\circ\text{C}$ , use guantes aislantes térmicos (resistente a temperaturas de hasta  $500^\circ\text{C}$ ) y colóquelo sobre ladrillos refractarios para que se enfríe.

#### Ropa de protección térmica

Se recomienda la protección de todo el cuerpo (resistencia a la temperatura de  $100^\circ\text{C}$ , capucha incluida) para la amplificación industrial.

### Tratamiento de gases residuales y residuos líquidos

#### $\text{NH}_3$

Absorción de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 10% en laboratorio (100-200 mL/experimento), columna de decapado para uso industrial (tasa de absorción  $>95\%$ ), emisión  $<80 \text{ mg}/\text{m}^3$  (GB 16297-1996).

#### Licor de desecho

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

El W (5-10 mg/L) se precipitó con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (pH 9-10, tasa de recuperación del 95%) y el sobrenadante W <0,5 mg/L (GB 8978-1996). Las aguas residuales que contienen NaCl se evaporaron y concentraron para recuperar la sal.

#### polvo

Limpie la toallita húmeda (agua o etanol) de la mesa de trabajo, recójala en una bolsa sellada y deséchela como residuo no peligroso.

### Medidas de emergencia

#### Fugas de polvo

Cubra pequeñas cantidades (<10 g) con un paño húmedo, grandes cantidades (>100 g) limpie con una aspiradora HEPA (potencia 1-2 kW), la limpieza en seco está prohibida.

#### Contacto piel con piel

Lávese con agua y jabón durante 10 a 15 minutos y busque atención médica si el eritema continúa.

#### Contacto visual

Enjuague con agua o solución salina durante 15 minutos, revise su visión y busque atención médica de inmediato si se ve borroso.

#### Comer

Induzca el vómito (>500 mg), beba 200-300 ml y corra al hospital (con MSDS).

#### Falla del equipo

Cuando se alivie la presión de la caldera hidrotermal o se sobrecaliente el horno de mufla, apague la fuente de alimentación, evacúe a un área segura y ventile durante 30 minutos antes de la inspección.

### Referencias

- Instituto Nacional de Seguridad y Salud Ocupacional (NIOSH). (2016). *Ficha de datos de seguridad  $\text{WO}_3$* .  
Li ming. (2021). Toxicidad y riesgo ambiental de las nanopartículas de óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ).  
Revista de Ciencias Ambientales.  
Zhang, Y., et al. (2018). Síntesis hidrotermal de nanovarillas de  $\text{WO}_3$  para aplicaciones fotocatalíticas.  
*Revista de Química de Materiales A*.  
WANG Qiang. (2020). Optimización de nanoestructuras de óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ) preparadas por método hidrotermal. *Revista de Química Inorgánica*.  
Chen, X., et al. (2019). Descomposición térmica del metatungstato de amonio a  $\text{WO}_3$ : Mecanismo y cinética.  
*Thermochimica Acta*.  
Colmillo de Liu. (2022). Parámetros de proceso para la preparación de óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ) por descomposición térmica de AMT. *Revista CIESC*.  
Li. (2021). Propiedades de las películas de óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ) preparadas por método solvotérmico. *Revista China de Ciencia e Ingeniería de Materiales*.  
《钨酸和氧化钨》(YS/T 535-2006).  
ASTM E291-18. (2018). *Métodos de prueba estándar para el análisis químico de tungsteno*.  
GB 16297-1996. Normas integrales de emisión de contaminantes atmosféricos.  
GB 8978-1996. "Norma Integral de Descarga de Aguas Residuales".

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

GBZ 2.1-2019. Límites de Exposición Ocupacional para Riesgos en el Lugar de Trabajo Parte 1: Peligros Químicos.

WANG Lei. (2020). Optimización del proceso hidrometalúrgico de concentrado de tungsteno. Metales no ferrosos.

Smith, J., et al. (2022). Producción a escala industrial de trióxido de tungsteno: Eficiencia y sostenibilidad. *Investigación en Química Industrial y de Ingeniería*.

ZHANG Colmillo. (2023). Avances en la tecnología de protección del medio ambiente en la producción de óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ). Protección química y del medio ambiente.





## GRUPO CTIA

### Trióxido de tungsteno (tungsteno amarillo, $WO_3$ , trióxido de tungsteno amarillo, YTO)

#### Introducción

#### 1. Descripción general del trióxido de tungsteno

El trióxido de tungsteno de CTIA GROUP (denominado tungsteno amarillo,  $WO_3$ ) se produce mediante un proceso de calcinación a alta temperatura con paratungstato de amonio, que cumple con los requisitos del producto de primera clase GB/T 3457-2013 "Óxido de tungsteno". El tungsteno amarillo es ampliamente utilizado en la preparación de polvo de tungsteno, carburo cementado, alambre de tungsteno y colorantes cerámicos debido a su forma de polvo de cristal amarillo claro, alta pureza y estabilidad química. CTIA GROUP se compromete a proporcionar productos de tungsteno amarillo de alta calidad para satisfacer las necesidades de la pulvimetalurgia y la fabricación industrial.

#### 2. Características del trióxido de tungsteno.

Composición química:  $WO_3$ .

Pureza:  $\geq 99,95\%$  con muy bajo contenido de impurezas.

Aspecto: Polvo de cristal amarillo claro, color uniforme.

Polimorfo: monoclínico (más común a temperatura ambiente), grupo espacial P21/n.

Alta estabilidad: estable en aire, insoluble en agua y ácidos inorgánicos excepto ácido fluorhídrico.

Reactividad: Se puede reducir a polvo de tungsteno por hidrógeno ( $>650\text{ }^\circ\text{C}$ ) o carbono ( $1000-1100\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Uniformidad: Distribución uniforme de las partículas, adecuada para el procesamiento posterior.

#### 3. Especificaciones del trióxido de tungsteno

Índice	CTIA GROUP Tungsteno amarillo estándar de primer grado
Contenido de $WO_3$ (% en peso)	$\geq 99,95$
Impureza (% en peso, m ó x.)	Fe $\leq 0,0010$ , Mo $\leq 0,0020$ , Si $\leq 0,0010$ , Al $\leq 0,0005$ , Ca $\leq 0,0010$ , Mg $\leq 0,0005$ , K $\leq 0,0010$ , Na $\leq 0,0010$ , S $\leq 0,0005$ , P $\leq 0,0005$
Humedad (% en peso)	$\leq 0,05$
Tamaño de partícula	1-10 ( $\mu\text{m}$ , FSSS)
Densidad suelta	2,0-2,5 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
Personalización	El tamaño de partícula o los límites de impurezas se pueden personalizar de acuerdo con los requisitos del cliente

#### 4. Embalaje y garantía de trióxido de tungsteno

Embalaje: bolsa de plástico sellada interna, tambor de hierro exterior o bolsa tejida, peso neto de 50 kg o 100 kg, diseño a prueba de humedad.

Garantía: Cada lote viene con un certificado de calidad, que incluye contenido de  $WO_3$ , análisis de impurezas, tamaño de partícula (método FSSS), densidad suelta y datos de humedad.

#### 5. Información sobre la adquisición de trióxido de tungsteno

Buzón: [sales@chinatungsten.com](mailto:sales@chinatungsten.com) Teléfono: +86 592 5129696

Para obtener más información sobre el amarillo de tungsteno, visite el sitio web en línea de Chinatungsten

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

apéndice

Apéndice A: Hoja de datos físicos y químicos para el óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>).

Hoja de datos físicos y químicos del óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>)

Categoría de atributo	El nombre de la propiedad	Número/Descripción	Notas/Fuente
Información básica	Nombre químico	黄色氧化钨 (Trióxido de tungsteno)	Nomenclatura de la IUPAC
	fórmula química	WO <sub>3</sub>	-
	Número CAS	1314-35-8	Servicio de Resúmenes Químicos
	EINECS	215-231-4	Número del Registro Europeo de Sustancias y Mezclas Químicas
	Masa molar	231,84 g/mol	Valores calculados, basados en W (183,85) y O (15,999)
	isótopo	Es principalmente W-184 (abundancia natural 30,64%), y no hay radiactividad significativa	Datos isotópicos del NIST
Físico	apariciencia	polvo amarillo a amarillo verdoso (micras, 5-20 μm); Amarillo brillante (nanoescala, < 100 nm)	La forma del cristal, el tamaño de partícula y el método de preparación afectan el color
	densidad	7,16 g/cm <sup>3</sup> (fase monoclinica, 25 °C); 7,20-7,30 g/cm <sup>3</sup> (nanómetro, dependiendo de la porosidad)	ASTM E291-18, Efecto de porosidad BET
	punto de fusión	1473°C (1700 K)	Manual de Química y Física del CRC, 2023
	punto de ebullición	> 1700°C (descompuesto, sin ebullición, WO <sub>29</sub> y O <sub>2</sub> ).	Volatilidad significativa a altas temperaturas, verificada por TG-DSC
	Solubilidad (agua)	<0,01 g/L (25 °C, pH 7); 0,02-0,05 g/L (pH 4, 25 °C)	Ligeramente soluble, ligeramente aumentado en condiciones ácidas
	Solubilidad (ácido)	HCl: 0,1-0,5 g/L (25 °C); H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 1-2 g/L (ácido concentrado, calentado); HF: soluble (genera H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> o WF <sub>6</sub> )	El ácido tungstico o fluoruro se forma en ácidos fuertes
	Solubilidad (base)	Soluble en NaOH/KOH (hasta WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , 10-50 g/L, 25°C)	La solubilidad es mayor a alta temperatura y presión
	Polimorfo	Monoclinico (25 °C, P21/n, el más frecuente); Ortorró	XRD (JCPDS 43-1035)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

		mbico (330-740 ° C); Tetragonal (>740 ° C); Tricl í nica (-50-17 ° C)	dependencia de la temperatura
	Parámetros de celosía (monoclinical)	a = 7,306 Å, b = 7,540 Å, c = 7,692 Å, β = 90,91° (25°C)	JCPDS 43-1035
	Rango de tamaño de partícula	micra: 1-20 μ m; Nano: 10-100 nm	SEM/TEM, preparaci ó n de descomposici ó n hidrotermal o t é rmica
	Superficie específica	micras: 5-10 m <sup>2</sup> /g; Nanómetro: 20-50 m <sup>2</sup> /g (hidrotermal); Hasta 100 m <sup>2</sup> /g (deposición de vapor)	BET, método de preparación y determinación del tamaño de partícula
	dureza	Dureza de Mohs 4-5 (escala de micras); Ligeramente más bajo en el rango nanométrico (3,5-4,5)	Determinación del probador de microdureza
	Conductividad térmica	1,5-2,0 W/(m·K) (25 °C); 2,5-3,0 W/(m·K) (500 °C)	Fase monoclinica, donde la conductividad térmica aumenta con la temperatura
Propiedades termodinámicas	Entalpía estándar de formación (ΔH <sub>f</sub> <sup>o</sup> )	-842,9 kJ/mol (25 ° C, fase monocl í nica)	Libro web de química del NIST
	Entropía estándar (S <sup>o</sup> )	75,9 J/(mol·K) (25°C, fase monocl í nica)	Manual de la CRC
	Energía libre de Gibbs estándar (ΔG <sub>f</sub> <sup>o</sup> )	-763,8 kJ/mol (25 °C, fase monocl í nica)	Valores calculados, NIST
	Capacidad calorífica específica (C <sub>p</sub> )	0,29 J/(g·K) (25°C); 0,32 J/(g·K) (500°C)	Ensayo DSC con un ligero aumento de temperatura
	Coeficiente de dilatación térmica	8,0 × 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> (25-500°C); 10-12 × 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> (500-1000°C)	Fase monoclinica, datos de análisis térmico
	volatilidad	La volatilización comienza > 1100 °C para formar WO <sub>29</sub> y O <sub>2</sub> ; Tasa de volatilización de 1200 °C 5%-10%/h	TG-DSC, Atmósfera de Aire
	Temperatura de cambio de fase	Monocl í nico → ortorr ó mbico: 330 ° C; ortorr ó mbico → tetragonal: 740 ° C	Validación de DSC y XRD
	Ópticas con Propiedades eléctricas	Energía de banda prohibida (E <sub>g</sub> )	2,6-2,8 eV (fase monocl í nica, 25 ° C); 2,4-2,6 eV (nanoescala, efecto cuántico)
Absorbe los bordes		450-470 nm (micr ó metro); 420-450 nm (nan ó metros)	espectroscopía, cuanto menor sea el tamaño de partícula, el corrimiento al

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

			azul
	Índice de refracción	2,2-2,5 (550 nm, fase monoclinica); 2.0-2.3 (nanopelículas)	Elipse, efecto de densidad de película
	conductividad eléctrica	$10^{-6}$ - $10^{-4}$ S/cm (25 °C, semiconductor de tipo n); $10^{-3}$ - $10^{-2}$ S/cm (500°C)	Método de cuatro sondas, el dopaje (por ejemplo, H <sup>+</sup> ) mejora significativamente
	Constante dieléctrica	20-50 (1 kHz, 25 °C); 10-30 (nanómetro, influencia de la humedad)	Medición de capacitancia, polimorfa y sensibilidad a la humedad
	Propiedades electrocromáticas	La transmitancia cambia en un 70%-20% (500 nm, 1 V); Tiempo de respuesta 5-10 s	Voltamperometría cíclica, muestras de película delgada
Propiedades químicas	Oxidación	W <sup>+6</sup> (Primaria)	XPS, W 4f 峰 35,5 eV 和 37.6 eV
	Química de superficies	La superficie contiene enlaces W-OH y W=O, y adsorbe H <sub>2</sub> O a alta humedad (1%-5% de aumento de masa)	FTIR y XPS, formación de hidratos
	estabilidad	<600 °C estable; >750 °C transición de fase a ortorrómbico/tetragonal; >1100 °C volátil	Aire-atmósfera, validación de análisis térmico
	Reacciona con los ácidos	$WO_3 + 6HCl \rightarrow WCl_6 + 3H_2O$ (lento, requiere 80-100°C)	La alta temperatura acelera la reacción, lo que da como resultado WCl <sub>6</sub> volátil
	Reacciona con el álcali	$WO_3 + 2NaOH \rightarrow Na_2WO_4 + H_2O$ (lento a 25 °C, rápido a >100 °C)	Respuesta más rápida a alta presión
	Reacciona con el agente reductor	$WO_3 + 3H_2 \rightarrow W + 3H_2O$ (800-1000°C); $WO_3 + 3C \rightarrow W + 3CO$ (900-1200°C)	El polvo de tungsteno industrial se usa comúnmente
	Oxidación	Metales oxidables de baja valente (p. ej., Fe <sup>2+</sup> → Fe <sup>3+</sup> , se requiere catalizador)	Oxidación débil, fotocatalisis mejorada
Hidrolizabilidad	Humedad relativa >60% genera WO <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O; >80% genera WO <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O	Ensayo TG, la adsorción de agua aumenta con el índice de humedad	
Propiedades electroquímicas	potencial redox	WO <sub>3</sub> /W: +0,03 V (vs. SHE, pH 0)	Electrodo de hidrógeno estándar, condiciones ácidas
	Potencial de la correa plana (E <sub>fb</sub> )	De -0,1 a -0,3 V (en comparación con SCE, pH 7)	Método de Mott-Schottky, semiconductor de tipo n
	Concentración de portadores	$10^{16}$ - $10^{18}$ cm <sup>-3</sup> (25°C, sin dopar)	Stuart O'Neill (10 minutos)
Datos de seguridad y medio ambiente	Toxicidad aguda	LD <sub>50</sub> (oral, ratón) >2000 mg/kg; LC <sub>50</sub> (inhalación, rata) >5 mg/L (4 h)	Directrices de ensayo de la OCDE 401/403 con baja toxicidad
	Toxicidad	0,5 mg/m <sup>3</sup> inhalado (90 días, rata): neumonía leve, sin	Según los datos de la

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**



	crónica	fibrosis	literatura, la toxicidad a nanoescala es ligeramente superior
	Límites de exposición ocupacional	3 mg/m <sup>3</sup> (8 h TWA, GBZ 2.1-2019); 5 mg/m <sup>3</sup> (ACGIH TLV,2023)	Control de la concentración de polvo, recomendado a nanoescala <0,1 mg/m <sup>3</sup>
	Ecotoxicidad	Pescado LC <sub>50</sub> >100 mg/L (96 h); Algas EC <sub>50</sub> >50 mg/L (72 h)	OECD 203/201, sin toxicidad aguda significativa
	Clasificación GHS	H335 (puede causar irritación respiratoria); Palabras de advertencia: atención; Pictograma: Signo de exclamación (GHS07)	Normas del SGA de las Naciones Unidas
HECHO POR:CTIA GROUP			
Otras características:	magnetismo	No magnético (paramagnetismo muy débil, $\chi_m \approx 10^{-6}$ emu/g)	Materiales no ferromagnéticos, determinación VSM
	Velocidad	Alrededor de 4000-4500 m/s (fase monoclinica, 25° C)	Ultrasonidos, efecto de densidad de cristal
	Conductividad térmica	1,5-2,0 W/(m K) (25 °C);2,5-3,5 W/(m K) (500 °C)	Método de flash láser, ligeramente inferior en el rango nanométrico
	Módulo de Young	50-70 GPa (fase monoclinica, rango de micras)	Ensayo de nanoindentación
	HECHO POR:CTIA GROUP		

## Apéndice B: Procedimientos experimentales para métodos analíticos comunes

### PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL PARA UN MÉTODO ANALÍTICO COMÚN PARA EL ÓXIDO DE TUNGSTENO AMARILLO (WO<sub>3</sub>).

#### 1. Guía práctica de difracción de rayos X (XRD)

##### Objetivo Analizar

la forma cristalina (por ejemplo, fase monoclinica, ortogonal, tetragonal), el tamaño de grano y la pureza de fase del óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>).

##### Equipos y materiales instrumento

Difractómetro de rayos X (por ejemplo, Bruker D8 Advance o Rigaku SmartLab, radiación  $\text{Cu K}\alpha$ ,  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ).

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

## Accesorios

Etapa de muestra (vidrio, oblea de silicio de fondo cero o disco de aluminio), mortero de ágata, balanza analítica (0,0001 g), micropipeta (10-100  $\mu$ L).

## muestra

Polvo de  $WO_3$  (micras o nanoescala, 0,5-2 g).

## Suministros

Etanol (grado anal í tico), papel de filtro, horno (60-80° C).

## Procedimiento experimental

### Preparación de la muestra

#### Molienda de polvo

Colocar 0,5-2 g de  $WO_3$  en un mortero de ágata y triturar durante 5-15 minutos hasta obtener un polvo fino homogéneo (tamaño de partícula <50  $\mu$ m) para evitar la rotura de cristales causada por la molienda excesiva.

#### Método de carga

#### Método de polvo seco

Extienda el polvo sobre la platina de muestra (20 mm de diámetro) y aplánelo con un portaobjetos (1-2 mm de grosor) para asegurarse de que no haya grietas ni protuberancias en la superficie.

#### Filmación húmeda

Las muestras a nanoescala se dispersaron con etanol (0,5-1 mL), se sonicaron durante 5 minutos (40 kHz, 100 W), se recubrieron con una oblea de silicio de fondo cero (5×5 cm) y se secaron a 60 °C durante 30-60 minutos.

#### Controles de calidad

Inspeccione visualmente la uniformidad de la muestra y limpie suavemente los bordes con papel de filtro para eliminar el exceso de polvo.

## Preparación del instrumento

### Bota

Encienda el instrumento, caliéntelo durante 30-60 minutos y revise el tubo de rayos X (voltaje 40-45 kV, corriente 30-40 mA).

### Configuración de parámetros

Rango de escaneo: 10°-80° (2 $\theta$ , cubriendo el pico principal de  $WO_3$ ).

Tamaño del paso: 0,01°-0,02° (0,01° para alta resolución).

Velocidad de escaneo: 1-4° /min (cribado rápido 4° /min, análisis preciso 2° /min).

Ranura: Ranura divergente de 0,5°, hendidura de recepción de 0,1-0,3 mm.

### calibración

La posición e intensidad del pico se calibraron con humo de sílice estándar (NIST SRM 640e, pico principal 28,44°) o corindón ( $Al_2O_3$ , pico principal 35,15°) (error <0,02°).

## Adquisición de datos

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Asegure la platina en el compartimento de instrumentos y ajuste la altura para alinearla con el haz de rayos X (diámetro del punto 5-10 mm).

Inicie el escaneo, registre el patrón de difracción (aprox. 20-40 min/muestra) y observe la forma del pico en tiempo real para asegurarse de que no haya fluctuaciones anormales.

Repita la medición 2-3 veces, tome el promedio y verifique la consistencia de la posición máxima (desviación  $<0.05^\circ$ ).

### Opcional

XRD de alta temperatura (con accesorio de alta temperatura) de  $25^\circ\text{C}$  a  $800^\circ\text{C}$  ( $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ) para transiciones de fase (por ejemplo, monoclinica  $\rightarrow$  ortogonal).

### análisis de datos

#### Coincidencia de polimorfos

Compare las tarjetas JCPDS utilizando software (MDI Jade, HighScore o X'Pert): fase monoclinica (43-1035), fase ortorrómbica (20-1324), fase tetragonal (89-4476).

Tamaño de grano

Fórmula de Scherrer  $D = K \lambda / (\beta \cos \theta)$ ,  $K = 0,9$ ,  $\beta$  es el ancho de la mitad de la altura (radianes), resultados típicos: micras 1-5  $\mu\text{m}$ , nanómetros 20-50 nm.

#### análisis cuantitativo

El método de refinamiento de Rietveld calcula el contenido de fase (p. ej.,  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  heterofase).

#### Detección de impurezas

Identifique  $\text{NH}_4^+$  (residuo AMT, aproximadamente  $32^\circ$ ) o  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (alrededor de  $16^\circ$ - $18^\circ$ ).

#### Ejemplo de resultados

Fase monoclinica  $\text{WO}_3:(002)$   $23,1^\circ$ ,  $(020)$   $23,6^\circ$ ,  $(200)$   $24,4^\circ$ , granulometría 30 nm (hidrotermal).

Fase ortogonal (tostado a  $500^\circ\text{C}$ ): desplazamiento de  $22,8^\circ$ - $24,0^\circ$  desde el pico principal.

### Problemas comunes y soluciones

#### Desplazamiento de pico

La altura de la muestra está desalineada, ajuste la etapa de muestra al punto cero.

#### Baja intensidad máxima

Si el volumen de la muestra es insuficiente, aumente a 1-2 g o amplíe el tiempo de exploración.

#### Alto ruido de fondo

Verifique la configuración de la ranura o reemplace la oblea sin fondo.

### Precauciones de seguridad

Use ropa protectora contra la radiación para evitar fugas de rayos X (cierre la cubierta protectora cuando esté en funcionamiento).

La molienda y el goteo se realizan en una campana extractora con una máscara N95 usada.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Use guantes aislantes del calor cuando opere el accesorio de alta temperatura y tome muestras después de enfriarlo.

## 2. Guía operativa de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

### Objetivo Detectar

los enlaces químicos (p. ej., W-O, W-OH), adsorbentes superficiales (p. ej., H<sub>2</sub>O) e impurezas de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>).

### Equipos y materiales

#### instrumento

Espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier (como el Thermo Nicolet iS50 o el PerkinElmer Spectrum Two).

#### Accesorios

Molde de tablillas KBr (13 mm de diámetro), accesorio ATR (diamante o cristal ZnSe), horno IR (60-80°C), mortero de ágata.

#### muestra

WO<sub>3</sub> polvo (2-10 mg), KBr (grado espectroscópico, 100-300 mg).

#### Suministros

Etanol, papel de filtro, desecante (gel de sílice).

### Procedimiento experimental

#### Preparación de la muestra

##### Mé todo de la tableta KBr:

Tomar 2-5 mg de WO<sub>3</sub> y 100-200 mg de KBr (relación de masa 1:50-1:100) y moler en un mortero de ágata durante 5-10 minutos hasta que esté homogéneo (sin granulosidad).

La mezcla se vierte en un molde y se presuriza con una tableteadora durante 10-15 MPa y se mantiene durante 1-2 minutos para formar discos transparentes (13 mm de diámetro y 0,5-1 mm de grosor).

KBr pre-secado (80 °C, 2-4 h) para eliminar la humedad, WO<sub>3</sub> no secante si se hidrata (estado inicial registrado).

**Método ATR:** se coloca polvo de 1-2 mg de WO<sub>3</sub> directamente sobre la superficie del cristal ATR y se presiona suavemente con un indentador (fuerza 50-100 N).

**Muestras de película fina:** Las películas finas WO<sub>3</sub>, como los sustratos FTO, se colocan directamente sobre el cristal ATR o en el portamuestras de transmisión.

#### Preparación del instrumento

Calentar (30 minutos) y comprobar la fuente de luz (cerámica o halógena) y el detector (refrigeración por nitrógeno líquido para MCT).

#### Configuración de parámetros

Rango de número de onda: 400-4000 cm<sup>-1</sup> (cubriendo W-O y O-H).

Resolución: 2-4 cm<sup>-1</sup> (2 cm<sup>-1</sup> para alta resolución).

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Número de exploraciones: 16-64 (32 regulares).

Fondo: Aire (transmisivo) o limpieza de cristales ATR.

**Calibración:** Las posiciones de los picos se verificaron con membrana de poliestireno (1601  $\text{cm}^{-1}$  y 3027  $\text{cm}^{-1}$  con  $<1 \text{ cm}^{-1}$  de error).

### Adquisición de datos

**Método KBr:** La tableta se coloca en un soporte de muestras de transmisión, se recolecta el fondo después de la fijación (32 escaneos) y se mide el espectro de la muestra (aproximadamente 1-2 minutos).

**Método ATR:** limpie los cristales (toallita de etanol, seco), recoja el fondo, cargue la muestra, presione y escanee.

Verifique los espectros: la línea de base es recta, la intensidad máxima es moderada (transmitancia 10%-90%) y el volumen o la presión de la muestra se ajusta si es anormal.

### análisis de datos

#### Picos característicos:

Estiramiento W-O: 600-1000  $\text{cm}^{-1}$  (pico principal 820-850  $\text{cm}^{-1}$ , fase monoclinica).

Doble enlace W=O: 930-950  $\text{cm}^{-1}$  (más pronunciado en la nanoescala).

Estiramiento O-H: 3400-3500  $\text{cm}^{-1}$  (adsorción de agua).

Curva O-H: 1600-1650  $\text{cm}^{-1}$  (agua cristalizada).

Impureza:  $\text{NH}_4^+$  (1400-1500  $\text{cm}^{-1}$ , residuo AMT), C-H (2800-3000  $\text{cm}^{-1}$ , contaminación orgánica).

**Cuantitativo:** La integración del área de pico estima el contenido de agua (en comparación con los datos de TG).

### Ejemplo de resultados

$\text{WO}_3$  de tamaño micrométrico: W-O 820  $\text{cm}^{-1}$ , una pequeña cantidad de O-H 3400  $\text{cm}^{-1}$ .

Nanoescala  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : picos fuertes de 3400  $\text{cm}^{-1}$  y 1630  $\text{cm}^{-1}$ , contenido de humedad 3%-5%.

### Problemas comunes y soluciones

**Interferencia de humedad:** KBr o absorción de humedad de la muestra, resecado o manipulación en una guantera.

**Pico débil:** volumen de muestra insuficiente, aumento de  $\text{WO}_3$  a 5-10 mg.

**Desviación de la línea base:** no se resta el fondo y se vuelve a adquirir el espectro del fondo.

### Precauciones de seguridad

KBr y  $\text{WO}_3$  funcionan en una campana extractora con mascarilla y guantes.

Protéjase las manos al aplicar presión sobre la prensa de comprimidos y compruebe que el molde esté libre de grietas.

Utilice un paño suave para la limpieza de cristales ATR para evitar arañazos.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

### 3. Guía de funcionamiento de la microscopía electrónica de barrido (SEM)

#### Objetivo Observar

la morfología microscópica, la distribución del tamaño de partícula y las características superficiales del óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ).

#### Equipos y materiales

**Instrumento:** Microscopio electrónico de barrido (como ZEISS Sigma 300, FEI Quanta 250 o Hitachi SU8010).

**Accesorios:** cinta conductora, recubridor (objetivo Au/Pt), limpiador ultrasónico (40 kHz, 200-300 W), pinzas (no magnéticas), horno de secado al vacío.

**Muestra:**  $\text{WO}_3$  polvo (5-20 mg) o película (p. ej., sustrato FTO).

**Consumibles:** etanol (analíticamente puro), papel de filtro, pistola de purga de nitrógeno.

#### Procedimiento experimental

##### Preparación de la muestra

##### Muestras de polvo:

Tomar 5-20 mg de  $\text{WO}_3$  y sonicar con 1-2 mL de etanol durante 5-15 minutos (potencia 100-200 W, evitar el sobrecalentamiento).

Aplicar gota a gota una pipeta sobre una cinta conductora (fijada a la platina de aluminio, de 12 mm de diámetro) y secar al vacío a 60 °C durante 30-60 minutos.

**Muestras de película:** cortadas a 1×1 cm, aseguradas con cinta conductora y bordeadas con pasta de plata para mejorar la conductividad.

**Recubrimiento:** Chapado en oro o platino con un recubridor de pulverización catódica iónica (espesor 5-10 nm, corriente 15-20 mA, tiempo 30-60 segundos), omitir si el instrumento admite bajo vacío o modo ESEM.

##### Preparación del instrumento

Calentar (30-60 minutos) y comprobar el cañón de electrones (disparo en campo o filamento de tungsteno, voltaje estable).

##### Configuración de parámetros:

Voltaje de aceleración: 5-15 kV (10-15 kV en micras, 5-10 kV en nanómetros para evitar daños).

Distancia de trabajo: 5-10 mm (5-7 mm para alta resolución).

Detectores: SE (topografía), BSE (contraste elemental), EDS (opcional, análisis elemental).

Aumento: 100-50000 × (100-1000 × para el barrido inicial, 5000-50000 × para el medición).

**Calibración:** Calibra la distancia focal y la resolución (resolución <5 nm) con partículas de oro estándar u obleas de silicio.

##### Adquisición de datos

Coloque la platina en la cámara de muestras y aspire a  $<10^{-5}$  mbar (5-10 minutos).

Ajuste la posición de la muestra (eje X/Y/Z) para enfocar una imagen nítida y optimizar

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

el contraste y el brillo (para evitar la sobreexposición).

Tome imágenes de varias áreas (3-5 imágenes/muestra) y registre la ampliación y las condiciones de trabajo.

**Análisis EDS (opcional):** seleccione una región, adquiérala durante 60-120 segundos y detecte W, O e impurezas (por ejemplo, Na, Cl).

#### análisis de datos

**Topografía:** Identificación de partículas (esféricas, en forma de varilla), grado de aglomeración, rugosidad superficial (analizada con ImageJ).

**Tamaño de partícula:** se cuentan entre 50 y 100 partículas y se calcula el promedio y la distribución (normal o sesgada).

**EDS: La relación atómica W: O es de aproximadamente 1: 3, contenido de impurezas <1% (como Mo, Fe).**

#### Ejemplo de resultados

WO<sub>3</sub> hidrotermal: nanovarillas de 50-100 nm de longitud, 10-20 nm de diámetro.

WO<sub>3</sub> calcinado: partículas de micras, 1-5 μm, superficie lisa.

#### Problemas comunes y soluciones

**Carga de muestras:** imágenes borrosas, aumento del espesor del recubrimiento o disminución de la tensión a 5 kV.

**Baja resolución:** La distancia de trabajo es demasiado grande, ajuste a 5-7 mm.

**EDS Peak Overlap:** Amplíe el tiempo de adquisición o mejore la resolución de energía.

#### Precauciones de seguridad

Cierre la cámara de muestras durante el funcionamiento para evitar fugas de haz de electrones (riesgo de radiación).

Ultrasonido y recubrimiento en una campana extractora, use gafas protectoras.

Compruebe la temperatura (<50 ° C) cuando se retira la etapa de muestra.

## 4. Guía de operación de microscopía electrónica de transmisión (TEM)

### Objetivo Observar

la morfología a nanoescala, la estructura reticular y la morfología de alta resolución del óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>).

### Equipos y materiales

**Instrumento:** Microscopio electrónico de transmisión (como JEOL JEM-2100F o FEI Tecnai G2 F20, pistola de emisión de campo).

**Accesorios:** malla de cobre carbono (malla 200-400), limpiador ultrasónico, pipeta (10-50 μL), recubridor (opcional).

**Muestra:** WO<sub>3</sub> nano polvo (5-10 mg).

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

## Procedimiento experimental

### Preparación de la muestra

Tomar 5-10 mg de  $WO_3$ , dispersar en 2-5 mL de etanol y sonicar durante 10-20 minutos (40 kHz, 100-200 W).

Pipetear la suspensión (10-20  $\mu$ L), dejarla caer sobre una malla de cobre y carbono y secar de forma natural (25 °C, 30 min) o a 60 °C durante 15 min.

Verifique la malla de cobre: la muestra está distribuida uniformemente y no hay grandes aglomeraciones.

### Preparación del instrumento

Calentar (1-2 horas) y comprobar el cañón de electrones (200 kV) y el vacío ( $<10^{-7}$  mbar).

### Configuración de parámetros:

Voltaje de aceleración: 100-200 kV (200 kV típico).

Aumento: 5000-500000 $\times$  (5000-50000  $\times$  para morfología de baja ampliación, 100000-500000  $\times$  para red de alta aumento).

Cámara: CCD o CMOS, resolución  $4k \times 4k$ .

Calibración: Calibración de resolución (resolución puntual  $<0,2$  nm) con nanopartículas de oro estándar.

### Adquisición de datos

Fije la malla de cobre al portamuestras, insértela en la cámara TEM y evacúe a  $<10^{-6}$  mbar. Ajuste el enfoque del haz de electrones y escanee el área de la muestra con un aumento bajo (para evitar daños causados por una irradiación excesiva).

Capture mapas de topografía (5.000-50.000  $\times$ ), mapas HRTEM de alta resolución (más de 100.000  $\times$ ) y registre las franjas de la red.

**Opcional:** Difracción selectiva de electrones (SAED) para análisis de polimorfos.

### análisis de datos

**Morfología:** Mida el tamaño de las nanopartículas (longitud, diámetro) y observe los límites y defectos de los granos.

**Red:** Utilice el software DigitalMicrograph para calcular el espaciado interplanar (por ejemplo, fase monoclínica (200) 0,365 nm).

**SAED:** Hacer coincidir los anillos de difracción para confirmar la forma cristalina (por ejemplo, fase monoclínica).

### Ejemplo de resultados

$WO_3$  hidrotermal: nanovarillas, longitud 50-100 nm, espaciamiento de red 0,384 nm ((020) cara).

SAED: fase monoclínica con patrón de anillo claro.

### Precauciones de seguridad

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Cierre la cámara TEM durante el funcionamiento para evitar fugas de haz de electrones de alta energía.

El ultrasonido dispersa el uso de una mascarilla para evitar la inhalación de polvo.

La malla de cobre se acciona con pinzas para evitar la contaminación.

## 5. Directrices operativas de espectroscopia ultravioleta-visible (UV-VIS)

### Objetivo Determinar

las características de energía de banda prohibida y absorción de luz del óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ).

### Equipos y materiales

**Instrumento:** espectrofotómetro UV-Vis (por ejemplo, Shimadzu UV-2600 con fijación de esfera integradora).

Accesorios: Cubetas de cuarzo (1 cm de longitud), placas estándar  $\text{BaSO}_4$ , limpiadores ultrasónicos.

**Muestra:**  $\text{WO}_3$  en polvo (10-20 mg) o película.

### Procedimiento experimental

#### Preparación de la muestra

**Polvo (reflectancia difusa):** tomar 10-20 mg de  $\text{WO}_3$ , moler uniformemente, colocar plano en la celda de muestra (1-2 mm de grosor) y aplanar con un portaobjetos.

**Película delgada (transmisiva):** La película  $\text{WO}_3$  (por ejemplo, sustrato FTO) se limpia (se sonica en etanol durante 10 minutos), se seca y se coloca en una rejilla para cubetas.

**Suspensión (opcional):** 10 mg de  $\text{WO}_3$  sonicados dispersos en 10 mL de agua o etanol (concentración 1 mg/mL) y cargados en cubetas de cuarzo.

#### Preparación del instrumento

Caliente (30 minutos) y verifique la fuente de luz (200-400 nm para lámpara de deuterio, 400-800 nm para lámpara de tungsteno).

#### Configuración de parámetros:

Rango de longitud de onda: 200-800 nm.

Velocidad de escaneo: media (200 nm/min).

Resolución: 1 nm.

Modos: Difuso (pólvora), Transmisión (película fina/suspensión).

Calibración: Reste el fondo con una placa de  $\text{BaSO}_4$  (difusa) o una cubeta en blanco (transmisión).

#### Adquisición de datos

**Reflexión difusa:** Coloque la celda de muestra en la esfera integradora y recoja el espectro de reflectancia (aproximadamente 2-3 minutos).

**Transmisión:** Se coloca una cubeta en la trayectoria óptica y se registra el espectro de

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

transmisión.

Compruebe la curva: el borde de absorción está claro y no hay picos anormales (por ejemplo, un pico de disolvente de 280 nm).

### análisis de datos

Cálculo de banda prohibida: Utilizando la ecuación de Tauc  $(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g)$ ,  $n = 2$  (banda prohibida indirecta), trace  $(F(R)h\nu)^2$  vs.  $h\nu$ ,  $F(R) = (1-R)^2/2R$  (función de Kubelka-Munk).

Bordes de absorción: 450-470 nm a nivel de micras, 420-450 nm a nivel nanométrico.

Resultado:  $E_g = 2,6-2,8$  eV (nivel de micras),  $2,4-2,6$  eV (nivel nanométrico).

### Ejemplo de resultados

WO<sub>3</sub> hidrotermal: borde de absorción 430 nm,  $E_g = 2,7$  eV.

Calcinación WO<sub>3</sub>: borde de absorción 460 nm,  $E_g = 2,6$  eV.

### Precauciones de seguridad

Cierre la tapa del instrumento cuando esté en funcionamiento para evitar daños causados por la luz ultravioleta en los ojos.

Prepare la suspensión usando guantes para evitar el contacto con la piel.

## 6. Guía práctica de análisis de porosidad y área de superficie específica de BET

### Objetivo Determinar

la superficie específica y la distribución de poros del óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>).

### Equipos y materiales

**Instrumento:** Analizador de área de superficie (por ejemplo, Micromeritics ASAP 2020 o Quantachrome Autosorb-iQ).

**Accesorios:** tubo de muestra (vidrio, 10-20 mL), estación de desgasificación al vacío, balanza (precisión 0,0001 g).

**Muestra:** WO<sub>3</sub> en polvo (0,1-0,5 g).

### Procedimiento experimental

#### Preparación de la muestra

Tome 0,1-0,5 g WO<sub>3</sub>, colóquelo en un tubo de muestra, pésele y regístrelo (con una precisión de 0,0001 g).

Desgasificación al vacío a 200 °C en una estación de desgasificación durante 4-6 horas (vacío <10<sup>-2</sup> mbar) para eliminar la humedad y los volátiles.

Después de enfriar, vuelva a pesar y calcule la tasa de pérdida de peso (<5% es apropiado).

#### Preparación del instrumento

Calentar la máquina en la puesta en marcha (30 minutos) y comprobar el baño de nitrógeno líquido (77 K) y la bomba de vacío.

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

### Configuración de parámetros:

Gas adsorbido: N<sub>2</sub> (pureza >99,999%).

Rango de presión: P/P<sub>0</sub> = 0,01-0,995.

Tiempo de equilibrio: 10-20 seg/punto.

Calibración: Verifique la precisión del instrumento con una muestra estándar (por ejemplo, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BET 155 m<sup>2</sup>/g).

### Adquisición de datos

Coloque el tubo de muestra en el puerto de análisis, enfríe a 77 K (inmersión en nitrógeno líquido) e inicie la prueba de adsorción-desorción (aproximadamente 4-6 horas).

Compruebe la isoterma de adsorción: Tipo IV (carácter mesoporoso) o Tipo II (no poroso).

### análisis de datos

Área de superficie específica: modelo BET, ajuste lineal en el rango P/P<sub>0</sub> = 0.05-0.3.

Distribución de poros: modelo BJH (curva de desorción) para calcular el tamaño y el volumen de poro.

Resultados: 5-10 m<sup>2</sup>/g en el rango de micras, 20-50 m<sup>2</sup>/g en el rango nanométrico y tamaño de poro de 5-20 nm.

### Ejemplo de resultados

WO<sub>3</sub> hidrotérmico: BET 45 m<sup>2</sup>/g, tamaño de poro 8-12 nm.

WO tostado: BET 7 m<sup>2</sup>/g sin poros visibles.

### Precauciones de seguridad

Use guantes y gafas criogénicas cuando manipule nitrógeno líquido para evitar la congelación.

La estación de desgasificación estaba a alta temperatura (200 ° C) y las muestras se tomaron después del enfriamiento.

### Apéndice C: Lista de patentes relacionadas con el óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>).

CN102019429A、US10262770B2 etc.

Lista de patentes relacionadas con el óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) (versión ampliada)

Patentes relacionadas con los métodos de preparación

US7591984B2 - Preparación de óxido de tungsteno

Fecha de publicación: 2009-10-06

Inventores: Norman R. Brese, Michael T. McLaughlin

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

**Titular de la patente:** Air Products and Chemicals, Inc.

**Resumen:** Preparación de  $WO_3 \cdot H_2O$ , paratungstato de amonio (APT) disuelto en HCl concentrado, añadido rápidamente al agua para formar nanoláminas  $WO_3 \cdot H_2O$ , recocido (200-400°C) para dar  $WO_3$  amarillo.

**Aplicaciones:** Fotocatálisis, Sensores.

**Características:** El proceso es simple y la forma es única.

**CN106006743A - Método de preparación de Orthorhombic Black  $WO_3$**

**Fecha de lanzamiento:** 2016-10-12

**发明人:** 李文龙 (Wenlong Li) 等

**Titular de la patente:** Instituto de Ingeniería de Procesos, Academia China de Ciencias

**Resumen:** La fase ortogonal negra  $WO_3$  (400-600°C) se preparó mediante la reducción de polvo de  $WO_3$  y polvo de Al en un horno de zona de doble temperatura al vacío para mejorar la absorción de luz visible.

**Aplicación:** Fotocatalizador.

**Características:** Black  $WO_3$  mejora la capacidad de respuesta a la luz.

**CN102502821A - Método de preparación del trióxido de tungsteno monoclinico**

**Fecha de publicación:** 2012-06-20

**发明人:** 王德宝 (Debao Wang) 等

**Titular de la patente:** Instituto Shanxi de Química del Carbón, Academia China de Ciencias

**Resumen:** Se utilizó APT como materia prima para la preparación de  $WO_3$  monoclinico amarillo mediante acidificación, hidrotermal y tostado (400-600°C).

**Aplicación:** Fotocatalíticos, materiales sensibles a los gases.

**Características:** Alta pureza monofásica.

**JP2006169092A - Método para producir partículas finas de trióxido de tungsteno**

**Fecha de publicación:** 2006-06-29

**发明人:** 山本健治 (Kenji Yamamoto) 等

**专利权人:** Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.

**Resumen:** La solución de ácido tungstico se mezcla con ácido y se calienta (100-200 °C) para producir  $WO_3 \cdot H_2O$ , tostado (300-500°C) para obtener partículas amarillas de  $WO_3$  de 10-100 nm.

**Aplicaciones:** Pigmentos, fotocatálisis.

**Características:** Control preciso del tamaño de partícula.

**CN103803641A - Método de preparación del polvo de trióxido de nano tungsteno**

**Fecha de lanzamiento:** 2014-05-21

**Inventores:** Xiaobing Li, et al

**Titular de la patente:** Universidad Central del Sur

**Resumen:** Se preparó nano- $WO_3$  amarillo de 20-50 nm por precipitación ácida e hidrotermal (180-220°C, 12-24 h) utilizando tungstato de sodio como materia prima.

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**



**Aplicaciones:** Fotocatálisis, materiales de baterías.

**Características:** Alta uniformidad del producto.

#### US4855161A - Método para producir trióxido de tungsteno

**Fecha de publicación:** 1989-08-08

**发明人:** Donald H. Moser

**专利权人:** GTE Products Corporation

**Resumen:** Yellow  $WO_3$  se preparó por descomposición térmica (500-700 °C) de una solución de tungstato de amonio para controlar el tamaño y la pureza de las partículas.

**Aplicaciones:** Pigmentos industriales, catalizadores.

**Características:** Proceso industrial temprano.

#### CN109052476A - Método de preparación del óxido de tungsteno amarillo

**Fecha de lanzamiento:** 2018-12-21

**发明人:** 张启龙 (Qilong Zhang) 等

**Titular de la patente:** Instituto de Investigación de Metales No Ferrosos de Ganzhou

**Resumen:** El  $WO_3$  amarillo se preparó por lixiviación alcalina, intercambio iónico, precipitación ácida y tostado (450-550 °C) con una pureza de >99.9% utilizando concentrado de tungsteno como materia prima.

**Aplicación:** Productos de tungsteno de alta pureza.

**Características:** Adecuado para la producción directa de mineral.

#### WO2014053606A1 - Proceso de preparación de óxido de tungsteno

**Fecha de lanzamiento:** 2014-04-10

**Presentado por:** Wolfgang Rohde 等

**Cesionario:** BASF SE

**Resumen:** Preparación de películas o polvos de  $WO_3$  a partir de precursores de  $WF_6$  por deposición de vapor (CVD) para aplicaciones a nanoescala.

**Aplicaciones:** Dispositivos de película delgada, fotocatálisis.

**Características:** Proceso de fase de vapor de alta precisión.

**Patentes relacionadas con la fotocatálisis**

#### EP2380687A1 - Material fotocatalítico a base de óxido de tungsteno

**Fecha de lanzamiento:** 2011-10-26

**发明人:** Leila Benameur 等

**专利权人:** Saint-Gobain Glass France

**Resumen:** Los recubrimientos  $WO_3$  se preparan por deposición en sol-gel o en fase de vapor para vidrio autolimpiante, descomposición de compuestos orgánicos bajo luz UV / Vis.

**Aplicación:** Superficie autolimpiante.

**Características:** Gran durabilidad.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

**US20170266648A1 - Fotocatalizador Core-Shell  $WO_3/TiO_2$  y método para su preparación**

**Fecha de lanzamiento:** 2017-09-21

**Inventores:** Wei Zhang, et al

**Titular de la patente:** No hay un titular de patente claro

**Resumen:** Los núcleos de  $WO_3$  recubren las capas de  $TiO_2$  para mejorar la respuesta a la luz visible y la eficiencia de separación de electrones y huecos.

**Aplicaciones:** Tratamiento de agua, purificación de aire.

**Características:** La estructura core-shell optimiza el rendimiento.

**CN105688972A - Fotocatalizador basado en  $WO_3$  y método de preparación**

**Fecha de lanzamiento:** 2016-06-22

**Inventores:** Qiang Liu, et al

**Titular de la patente:** Universidad Tecnológica de Pekín

**Resumen:** El  $WO_3$  fue compuesto con  $g-C_3N_4$  y preparado por método hidrotermal para mejorar la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos.

**Aplicación:** Purificación ambiental.

**Características:** Actividad de refuerzo de materiales compuestos.

**US9975110B2 - Película fotocatalítica de óxido de tungsteno**

**Fecha de lanzamiento:** 2018-05-22

**发明人:** Nitin Sharma 等

**专利权人:** Panasonic Intellectual Property Management Co., Ltd.

**Resumen:** Las películas delgadas de  $WO_3$  se prepararon por deposición por pulverización catódica y se doparon con N o S para mejorar la eficiencia fotocatalítica de la luz visible.

**Aplicación:** Purificación de aire interior.

**Características:** Modificación del dopaje.

**Patentes relacionadas con la electrocromía**

**US20110111209A1 - Dispositivos electrocromáticos de alta durabilidad, incluidas las películas de óxido de tungsteno**

**Fecha de publicación:** 2011-05-12

**发明人:** Mark Samuel Burdis 等

**专利权人:** Sage Electrochromics, Inc.

**Resumen:** Las películas porosas de  $WO_3$  se prepararon mediante deposición por pulverización catódica de alta polarización (>500 V) para mejorar la durabilidad electrocromática.

**Aplicación:** Windows inteligente.

**Características:** Excelente rendimiento de difusión de iones.

**CN104445989A - Dispositivo electrocromático basado en  $WO_3$**

**Fecha de lanzamiento:** 2015-03-25

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

**Inventores:** Mei Li et al

Titular de la patente: Instituto de Cerámica de Shanghái, Academia China de Ciencias

**Resumen:** La película delgada  $WO_3$  y el contraelectrodo de NiO forman un dispositivo electrocrómico de estado sólido con un tiempo de respuesta de <10 s.

**Aplicación:** Vidrio inteligente.

**Características:** Diseño totalmente de estado sólido.

#### **US8294974B2 - Dispositivo electrocrómico con capa $WO_3$**

**Fecha de lanzamiento:** 2012-10-23

发明人: Zhongchun Wang 等

专利权人: Applied Materials, Inc.

**Resumen:** La capa de  $WO_3$  se prepara mediante deposición química de vapor mejorada con plasma (PECVD) para aumentar el rango de modulación óptica.

**Aplicaciones:** Monitores, Windows.

**Características:** Alta tasa de deposición.

**Patentes relacionadas con sensores de gas**

#### **US10266947B2 - Sensores nanoestructurados de gas de óxido de tungsteno**

**Fecha de lanzamiento:** 2019-04-23

Inventores: Andrei Kolmakov et al

专利权人: Universidad de Maryland

**Resumen:** Los nanohilos o nanoláminas  $WO_3$ , dopados con Pt/Pd, mejoran la sensibilidad al  $H_2$ , CO.

**Aplicación:** Detección de gases.

**Características:** Alta selectividad.

#### **CN107132265A - Sensor de gas basado en $WO_3$ y método de preparación**

**Fecha de lanzamiento:** 2017-09-05

Inventores: Li Zhang, et al

Titular de la patente: Universidad de Jilin

**Resumen:** Las nanovarillas de  $WO_3$  se prepararon por método hidrotermal y se doparon con Au para mejorar la capacidad de respuesta al  $NO_2$ .

**Aplicación:** Monitoreo ambiental.

**Características:** Alta sensibilidad a bajas temperaturas.

#### **EP2787528A1 - Sensor de gas con capa de óxido de tungsteno**

**Fecha de lanzamiento:** 2014-10-08

发明人: Ralf Moos 等

专利权人: Siemens AG

**Resumen:** Sensor de película delgada  $WO_3$  para detección de  $NH_3$  con una temperatura de funcionamiento de 200-400 °C.

**Aplicación:** Monitoreo de emisiones industriales.

#### **COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

**Características:** Estabilidad a altas temperaturas.

**Patentes relacionadas con materiales para baterías**

**US20150364755A1 - Material de ánodo a base de óxido de tungsteno para baterías de iones de litio**

**Fecha de lanzamiento:** 2015-12-17

**发明人:** Xiangyang Zhou 等

**专利权人:** General Electric Company

**Resumen:** Las nanopartículas de  $WO_3$  se combinan con el carbono como ánodo de las baterías de iones de litio para mejorar la estabilidad del ciclo.

**Aplicación:** Batería de almacenamiento de energía.

**Características:** Diseño de alta capacidad.

**CN108172803A - Método de preparación del material del electrodo  $WO_3$**

**Fecha de lanzamiento:** 2018-06-15

**Inventores:** Fang Wang, et al

**Titular de la patente:** Universidad Tecnológica de Wuhan

**Resumen:** Las nanohojas de  $WO_3$  se preparan por método solvotérmico para electrodos de supercondensadores con una capacidad de  $>500$  F/g.

**Aplicación:** Supercondensadores.

**Características:** Alta capacitancia específica.

**Otras patentes relacionadas con la aplicación**

**US20020002879A1 - Proceso para fabricar una aleación pesada de tungsteno reforzada con dispersión de óxido**

**Fecha de publicación:** 2002-01-10

**发明人:** 朴钟진 (Jong-Jin Park) 等

**专利权人:** Instituto Avanzado de Ciencia y Tecnología de Corea (KAIST)

**Resumen:** El  $WO_3$  se utilizó como precursor para preparar aleaciones pesadas de tungsteno mediante aleación mecánica, y se añadió  $Y_2O_3$  para mejorar el rendimiento a alta temperatura.

**Aplicación:** Materiales militares.

**Características:** Alta resistencia.

**CN109943888A - Película termocrómica a base de  $WO_3$**

**Fecha de lanzamiento:** 2019-06-28

**Inventores:** Gang Li et al

**Titular de la patente:** Universidad de Ciencia y Tecnología de Pekín

**Resumen:**  $WO_3$  dopado con V o Mo para preparar películas termocrómicas para su uso en ventanas de templado inteligente.

**Aplicación:** Eficiencia energética de edificios.

**Características:** Capacidad de respuesta a la temperatura.

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**



**US20190276326A1 - Pigmento de óxido de tungsteno**

**Fecha de lanzamiento:** 2019-09-12

**发明人:** Robert W. Jones 等

**专利权人:** The Shepherd Color Company

**Resumen:** El  $WO_3$  se combina con otros óxidos para preparar pigmentos amarillos con alta resistencia a la intemperie.

**Aplicaciones:** Recubrimientos, plásticos.

**Características:** Estabilidad del color.

**CN112723431A - Preparación de puntos cuánticos  $WO_3$**

**Fecha de lanzamiento:** 2021-04-30

**Inventores:** Ming Chen, et al

**Titular de la patente:** Universidad de Xiamen

**Resumen:** Preparación de puntos cuánticos  $WO_3$  (<10 nm) por método asistido por microondas para bioimagen y fotocatalisis.

**Aplicaciones:** Biomédicas, fotocatalíticas.

**Características:** Efectos cuánticos significativos.

**WO2020157650A1 - Recubrimiento antimicrobiano a base de  $WO_3$**

**Fecha de lanzamiento:** 2020-08-06

**发明人:** Maria Strømme 等

**专利权人:** Universidad de Uppsala

**Resumen:** Los recubrimientos de  $WO_3$  producen especies reactivas de oxígeno a través de la fotocatalisis y tienen propiedades antimicrobianas.

**Aplicación:** Recubrimiento de dispositivos médicos.

**Características:** Tecnología antibacteriana verde.

**Apéndice D:**

**China, Japón, Alemania, Rusia, Corea del Sur y normas internacionales relacionadas con el óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ).**

**Normas chinas relacionadas con el óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ).**

**YS/T 535-2006 《Metatungstato de amonio》**

**Fecha de estreno:** 2006

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

**Ámbito de aplicación:** Se especifican los requisitos técnicos, los métodos de prueba, las reglas de inspección y el embalaje del metatungstato de amonio (AMT,  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ ), y el metatungstato de amonio es un precursor importante para la preparación de  $\text{WO}_3$ .

**Contenido principal:**

Composición química: Contenido de  $\text{WO}_3 \geq 88,5\%$  (primera clase), límites de impurezas (por ejemplo,  $\text{Mo} \leq 0,02\%$ ,  $\text{Fe} \leq 0,001\%$ ).

Propiedades físicas: tamaño de partícula (tasa de tamiz), apariencia (polvo cristalino blanco o amarillento).

Método de prueba: el contenido de  $\text{WO}_3$  se determina mediante el método de peso y la impureza se determina mediante ICP-OES o AAS.

**Asociado con  $\text{WO}_3$ :** AMT se descompone en  $\text{WO}_3$  por tostado (500-600 °C), y el estándar afecta directamente la pureza y calidad de  $\text{WO}_3$ .

**GB/T 26034-2010 Ácido tungstico**

**Fecha de estreno:** 2010

**Ámbito de aplicación:** Ácido tungstico ( $\text{H}_2\text{WO}_4$ ) para uso industrial, como precursor de  $\text{WO}_3$  o fuente directa.

**Contenido principal:**

Composición química: Contenido de  $\text{WO}_3 \geq 98,0\%$ , límites de impurezas (por ejemplo,  $\text{Na} \leq 0,02\%$ ,  $\text{S} \leq 0,01\%$ ).

Aspecto: Polvo amarillo.

Método de ensayo: Valoración de reducción del contenido de  $\text{WO}_3$ , espectroscopia de impurezas.

**Asociado con  $\text{WO}_3$ :** El ácido tungstico se calcina a  $\text{WO}_3$ , y el estándar garantiza la calidad de la materia prima.

**YS/T 572-2007 Óxido de tungsteno**

**Fecha de estreno:** 2007

**Ámbito de aplicación:** Se especifican los requisitos técnicos, los métodos de prueba y el embalaje del óxido de tungsteno amarillo ( $\text{WO}_3$ ).

**Contenido principal:**

Grado:  $\text{WO}_3 \geq 99,95\%$  para 1er grado,  $99,9\% \geq 99,9\%$  para 2do grado.

Límite de impurezas:  $\text{Mo} \leq 0,01\%$ ,  $\text{Fe} \leq 0,001\%$ ,  $\text{Si} \leq 0,002\%$ .

Propiedades físicas: tamaño de partícula ( $< 20 \mu\text{m}$ ), densidad aparente ( $1,5-3,0 \text{ g/cm}^3$ ).

Método de prueba: El contenido de  $\text{WO}_3$  se valora mediante XRF o valoración química, el tamaño de partícula se mide con un analizador láser de tamaño de partícula.

**Asociado con  $\text{WO}_3$ :** Dirigido directamente al estándar de la industria para  $\text{WO}_3$  amarillo, ampliamente utilizado en la producción de productos de tungsteno.

**GB/T 3457-2013 Polvo de tungsteno**

**Fecha de estreno:** 2013

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

**Ámbito de aplicación:** Polvo de tungsteno preparado por reducción de  $WO_3$ .

**Contenido principal:**

Composición química:  $W \geq 99,9\%$ ,  $O \leq 0,05\%$ .

Tamaño de partícula: 0,5-50  $\mu m$ .

Método de prueba: El contenido de O es por el método de calentamiento por pulsos.

**Asociado con  $WO_3$ :**  $WO_3$  es la principal materia prima para el polvo de tungsteno, y el estándar refleja indirectamente los requisitos de pureza de  $WO_3$ .

**Norma japonesa relacionada con el óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ).**

**JIS 1462:2015 《Métodos de análisis para compuestos de tungsteno》**

**Fecha de lanzamiento:** 2015

**Ámbito de aplicación:** Adecuado para el análisis químico de compuestos de tungsteno (por ejemplo,  $WO_3$ , tungstato).

**Contenido principal:**

$WO_3$  Determinación del contenido: método gravimétrico (pesaje después de la reducción) o método fotométrico (desarrollo del color del tiocianato).

Análisis de impurezas: Mo, Fe, Si, etc. utilizan AAS o ICP.

Preparación de la humedad: Método de secado (105°C).

**Asociado con  $WO_3$ :** Existen métodos analíticos estándar para  $WO_3$  para garantizar la pureza química en aplicaciones industriales.

**JIS H 1403:2001 Métodos de análisis químico para materiales de tungsteno y molibdeno**

**Fecha de estreno:** 2001

**Ámbito de aplicación:** Adecuado para materiales de tungsteno y molibdeno, óxidos incluyendo  $WO_3$ .

**Contenido principal:**

$WO_3$  Cuantitativo: Valoración química (método de reducción).

Impureza: Na y K se determinan por fotometría de llama, y P se determina por espectrofotometría.

**Asociado con  $WO_3$ :** Se utiliza indirectamente para el control de calidad de  $WO_3$ , especialmente en la preparación de aleaciones de tungsteno.

**Norma alemana relacionada con el óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ).**

**DIN 51078:2002 Ensayo de materias primas para cerámicas de óxido**

**Fecha de estreno:** 2002

**Ámbito de aplicación:** Adecuado para probar las propiedades físicas y químicas de materias primas cerámicas de óxido (por ejemplo,  $WO_3$ ,  $Al_2O_3$ ).

**Contenido principal:**

Composición química: Contenido de  $WO_3$  por XRF o química húmeda.

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

Distribución granulométrica: Difracción láser.

Superficie específica: método BET (adsorción de N<sub>2</sub>).

**Asociado a WO<sub>3</sub>:** El WO<sub>3</sub> se utiliza como aditivo cerámico o precursor para la caracterización de sus propiedades físicas.

### **DIN EN ISO 21068-2:2008 Análisis químico de materias primas y artículos de cerámica - Parte 2**

**Fecha de estreno:** 2008

**Aplicaciones:** Análisis de silicatos y óxidos en materiales cerámicos, incluido el WO<sub>3</sub>.

**Contenido principal:**

Contenido de WO<sub>3</sub>: ICP-OES o XRF.

Impurezas: Límites de metales pesados (por ejemplo, Pb, Cd).

**Asociado con WO<sub>3</sub>:** Se utiliza para la inspección de calidad de WO<sub>3</sub> en cerámicas o materiales compuestos.

### **Norma rusa relacionada con el óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>).**

**GOST 25702-83**

**Fecha de estreno:** 1983

**Ámbito de aplicación:** Adecuado para el análisis de tungstato (por ejemplo, Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>) y WO<sub>3</sub> derivatizado.

**Contenido principal:**

Contenido de WO<sub>3</sub>: Método gravimétrico (calcinación después de la precipitación).

Impurezas: El Fe y el Mn se miden por colorimetría, el Mo por fotometría.

Humedad y volátiles: Método de secado (120°C).

**Asociado con WO<sub>3</sub>:** Proporciona métodos de análisis para los precursores de WO<sub>3</sub> para la industria del tungsteno en la época soviética.

### **GOST 14316-91 Concentrado de tungsteno**

**Fecha de estreno:** 1991

**Ámbito de aplicación:** Requisitos de calidad para el concentrado de tungsteno (contenido de WO<sub>3</sub> 50%-70%).

**Contenido principal:**

Contenido de WO<sub>3</sub>: Valoración química.

Impureza: Límites de S, P, As, etc.

**Asociado con WO<sub>3</sub>:** WO<sub>3</sub> se extrae del concentrado de tungsteno, y el estándar afecta la calidad de la materia prima.

### **Norma coreana relacionada con el óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>).**

### **KS D 9502:2018 Métodos de análisis químico para tungsteno y aleaciones de tungsteno**

**Fecha de lanzamiento:** 2018

#### **COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**



**Ámbito de aplicación:** Adecuado para el análisis de materiales y óxidos de tungsteno (p. ej.,  $WO_3$ ).

**Contenido principal:**

Contenido de  $WO_3$ : ICP-MS o método gravimétrico.

Impureza: Fe y Mo usan AAS, C usa método de combustión.

**Asociado con  $WO_3$ :** Para pruebas de pureza de  $WO_3$ , especialmente en el campo de los materiales electrónicos.

**KS M ISO 11885:2008 Calidad del agua - Determinación de elementos metálicos - Método ICP-OES**

**Fecha de estreno:** 2008

**Ámbito de aplicación:** Análisis de elementos metálicos en soluciones acuosas, que pueden utilizarse para la detección de impurezas después de la disolución de  $WO_3$ .

**Contenido principal:**

Contenido W: longitud de onda 207.911 nm.

Límite de detección: 0,01 mg/L.

**Asociado con  $WO_3$ :** Se utiliza indirectamente para el control de calidad de las aguas residuales de producción de  $WO_3$ .

**Normas internacionales relacionadas con el óxido de tungsteno amarillo ( $WO_3$ ).**

**ASTM B922-20 Método de prueba estándar para el área superficial específica de polvos metálicos**

**Fecha de estreno:** 2020

**Ámbito de aplicación:** Determinación de la superficie específica de polvos y óxidos metálicos (p. ej.,  $WO_3$ ).

**Contenido principal:**

Método: BET (adsorción de  $N_2$ , 77 K).

Requisito de muestra: 0,1-1 g, desgasificación a 200 °C, 4 h.

Rango de medición: 0,1-1000 m<sup>2</sup>/g.

**Asociado con  $WO_3$ :** Se utiliza para caracterizar polvos de  $WO_3$  (5-10 m<sup>2</sup>/g en micrómetros y 20-50 m<sup>2</sup>/g en nanómetros).

**ISO 16962:2017 "Análisis químico de superficies - Análisis de recubrimientos metalúrgicos a base de zinc y/o aluminio"**

**Fecha de lanzamiento:** 2017

**Aplicaciones:** Análisis químico de superficies que implica la caracterización de películas delgadas o recubrimientos  $WO_3$ .

**Contenido principal:**

Método: XPS, AES, SIMS.

Parámetros: W 4f pico (35,5 eV y 37,6 eV).

**Asociado con  $WO_3$ :** Adecuado para el análisis de superficies de películas de  $WO_3$  como

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

capas electrocrómicas.

### ISO 9277:2010 Determinación de la superficie específica de los sólidos - Método BET

Fecha de estreno: 2010

Ámbito de aplicación: Determinación de la superficie específica de materiales sólidos, incluido el WO<sub>3</sub>.

Contenido principal:

Método: Adsorción de N<sub>2</sub>, P/P<sub>0</sub> = 0,05-0,3.

Precisión: ±5%.

Correlación con WO<sub>3</sub>: Prueba de área de superficie específica para WO<sub>3</sub> estandarizado.

### ASTM E291-18 Método de prueba estándar para el análisis químico de tungsteno

Fecha de lanzamiento: 2018

Aplicaciones: Análisis químico de tungsteno y óxidos (p. ej., WO<sub>3</sub>).

Contenido principal:

Contenido de WO<sub>3</sub>: Gravimétrico o fotométrico.

Impureza: Mo y Fe se determinan por ICP, y S se determina por el método de combustión.

Asociado con WO<sub>3</sub>: Proporciona un método analítico internacionalmente aceptado para WO<sub>3</sub>.

### ISO 11885:2007 《Elementos de agua - ICP-OES Elementos metálicos definidos》

Fecha de estreno: 2007

Ámbito de aplicación: Análisis de elementos metálicos en solución acuosa, apta para aguas residuales de producción de WO<sub>3</sub>.

Contenido principal:

Detección W: longitud de onda 207,911 nm, límite de detección 0,01 mg/L.

Asociado a WO<sub>3</sub>: Normas de seguimiento ambiental.

## Apéndice F: Glosario de términos relacionados con el óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>).

Glosario de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) (chino, inglés, japonés, coreano)

### El nombre básico y la fórmula química del óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>).

Chino	Inglés	Japonés	Coreano	exégesis
Óxido de tungsteno amarillo	Trióxido de tungsteno amarillo	黄色三酸化タングステン (Kiio Sansanka Tangusuten)	황색 삼산화텅스텐 (Hwangsaeak Samsanhwa Teongseuten)	Haciendo hincapié en la apariencia amarilla, forma industrial común
Trióxido de tungsteno	Trióxido de tungsteno	三酸化タングステン (Sansanka Tangusuten)	삼산화텅스텐 (Samsanhwa Teongseuten)	Un término general que no se refiere específicamente al

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

				color
WO <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>	Fórmula química, aplicable internacionalmente
Anhídrido de tungcre	Anhídrido tungstico	タングステン酸無水物 (Tangusuten-san Musuimotsu)	텅스텐산 무수물 (Teongseuten-san Musumul)	Nomenclatura química, con énfasis en el estado anhidro
Óxido de tungsteno azul	Óxido de tungsteno azul	Blue Tungsten Oxide (Aoiro Sanka Tangusuten)	청색 산화텅스텐 (Cheongsaeak Sanhwa Teongseuten)	WO <sub>2.9</sub> , WO <sub>3</sub> impuro, producto parcialmente reducido
<b>HECHO POR:CTIA GROUP</b>				

### Propiedades químicas del óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>).

Chino	Inglés	Japonés	Coreano	exégesis
Oxidación	Oxidación	酸化状態 (fear Jōtai)	산화 상태 (Sanhwa Sangtae)	W en WO <sub>3</sub> es +6 de valencia
estabilidad	Estabilidad	安定性 (Antei-sei)	안정성 (Anjeongseong)	Estable < 600 °C, cambio de fase a alta temperatura
solubilidad	Solubilidad	溶解度 (Yōkaido)	용해도 (Yonghaedo)	El agua es ligeramente soluble y las condiciones ácido-base cambian
Hidrolizabilidad	Hidrólisis	加水分解性 (Kasui Bunkai-sei)	가수분해성 (Gasubunhaeseong)	generación de alta humedad WO <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O
Oxidación	Propiedad oxidante	酸化性 (Sanka-sei)	산화성 (Sanhwaseong)	Oxidación débil, fotocatalisis mejorada
Enlaces químicos	Enlace químico	化学結合 (Kagaku Ketsugō)	화학 결합 (Hwahak Gyeolhap)	W-O、W=O 键, FTIR 可检测
volatilidad	Volatilidad	揮発性 (Kihatsu-sei)	휘발성 (Hwibalseong)	Volatilizar > 1100 °C para formar WO <sub>2.9</sub>
Acidez y alcalinidad	Acidez/Alcalinidad	酸塩基性 (San Enki-sei)	산염기성 (San Yeomgiseong)	Óxidos anfóteros, que pueden reaccionar con ácidos y bases
<b>HECHO POR:CTIA GROUP</b>				

### PROPIEDADES FÍSICAS DEL ÓXIDO DE TUNGSTENO AMARILLO (WO<sub>3</sub>).

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Chino	Inglés	Japonés	Coreano	exégesis
apariencia	Apariencia	Exterior (Gaikan)	외관 (Oegwan)	Polvo o película amarilla
densidad	Densidad	Densidad (Mitsudo)	밀도 (Mildo)	7,16 g/cm <sup>3</sup> (fase monoclinica)
punto de fusión	Punto de fusión	Punto de fusión (Yūten)	융점 (Yungjeom)	1473°C
punto de ebullición	Punto de ebullición	Punto de ebullición (Futen)	비점 (Bijeom)	>1700°C 分解
Polimorfo	Estructura cristalina	結晶構造 (Kesshō Kōzō)	결정 구조 (Gyeoljeong Gojo)	Monoclinico, ortogonal, tetragonal
Tamaño de partícula	Tamaño de partícula	Tamaño de partícula (Ryūkei)	입자 크기 (Ipja Keugi)	微米级 1-20 μm, 纳米级 10-100 nm
Superficie específica	Superficie específica	比表面積 (Hōa Hyōmen Seki)	비표면적 (Bipyomyeonjeok)	Ensayo BET, alto en el rango nanométrico
Banda prohibida	Banda prohibida	Brecha de banda (Bando Gappu)	밴드 갭 (Baños de Gaep)	2,6-2,8 eV
dureza	Dureza	Dureza (Kōdo)	경도 (Gyeongdo)	Dureza de Mohs 4-5
Conductividad térmica	Conductividad térmica	Conductividad térmica (Netsu Dendōritsu)	열전도율 (Yeoljeondoyul)	1.5-2.0 W/(m K)
Coefficiente de dilatación térmica	Coefficiente de expansión térmica	熱膨張係数 (Netsu Bōchō Keisū)	열팽창 계수 (Yeolpaengchang Gyesu)	8.0 × 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>

### Método de preparación de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>).

Chino	Inglés	Japonés	Coreano	exégesis
Método hidrotermal	Método hidrotermal	水熱法 (Suinetu-hō)	수열 방법 (Suryeol Bangbeop)	Autoclave, Nano WO <sub>3</sub>
Descomposición térmica	Descomposición térmica	熱分解法 (Netsu Bunkai-hō)	열분해 방법 (Yeolbunhae Bangbeop)	Sistema AMT WO <sub>3</sub>
tostado	Calcinación	焼成 (Shōsei)	소성 (Soseong)	高温炉, 500-600°C
Método solvotérmico	Método solvotérmico	溶媒熱法 (Yōbai Netsu-hō)	용매열 방법 (Yongmaeyeol Bangbeop)	Disolventes orgánicos, alta presión
Deposición de vapor	Deposición de vapor	気相蒸着 (Kisō Jōchaku)	기상 증착 (Gisang Jeungchak)	CVD 或 PVD, 薄膜制备
Método de precipitación ácida	Precipitación ácida	酸沈殿法 (San Chinden-hō)	산 침전법 (San Chimjeonbeop)	Tungstato de sodio más precipitación ácida

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



intercambio iónico	Intercambio iónico	イオン交換 (Ion Kōkan)	이온 교환 (Ion Gyohwan)	Purificación de la solución de tungstato
Aleación mecánica	Aleación mecánica	機械合金化 (kaikai gōkin-k)	기계 합금화 (Gigye Hapgeumhwa)	Preparación de materiales compuestos

**HECHO POR:CTIA GROUP**

### Reacción química del óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>).

Chino	Inglés	Japonés	Coreano	exégesis
Reacción de reducción	Reacción de reducción	還元反応 (Kangen Hannō)	Reacción de reducción (Hwanwon Baneung)	$WO_3 + 3H_2 \rightarrow W + 3H_2O$
Reacciones alcalinas	Reacción alcalina	アルカリ反応 (Arukari Hannō)	알칼리 반응 (Alkali Baneung)	$WO_3 + 2NaOH \rightarrow Na_2WO_4 + H_2O$
Reacción ácida	Reacción ácida	酸反応 (San Hannō)	산 반응 (San Baneung)	$WO_3 + 6HCl \rightarrow WCl_6 + 3H_2O$
Reacción de hidratación	Reacción de hidratación	水和反応 (Suiwa Hannō)	수화 반응 (Suwha Baneung)	$WO_3 + H_2O \rightarrow WO_3 \cdot H_2O$

**HECHO POR:CTIA GROUP**

### Áreas de aplicación del óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>).

Chino	Inglés	Japonés	Coreano	exégesis
Fotocatalizadores	Photocatalyst	光触媒 (Hikari Chakurai)	광촉매 (Gwangchokmae)	Degradación de la materia orgánica
Electrocromico	Electrocromismo	電気変色 (Denki Henshoku)	전기 변색 (Jeongi Byeonsaek)	Ventanas inteligentes
Sensores de gas	Gas Sensor	Gas sensor (Gasu Sensa)	가스 센서 (Gaseu Senseo)	Detección de NO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>
Materiales de la batería	Material de la batería	電池材料 (Denchi Zairyō)	배터리 재료 (Baeteori Jaeryo)	Ánodo de batería de litio
pigmento	Pigmento	顔料 (Ganryō)	안료 (Anryo)	Pintura amarilla
Termocrómico	Termocromismo	熱変色 (Netsu Henshoku)	열 변색 (Yeol Byeonsaek)	Materiales sensibles a la temperatura
Recubrimiento antimicrobiano	Recubrimiento antibacteriano	抗菌コーティング (Kōkin Kōtingu)	항균 코팅 (Hanggyun Koting)	Antibacteriano fotocatalítico
Portadores de catalizadores	Soporte de Catalyst	触媒担体 (Shokubai Tantai)	13 (Chowkmaa Damche)	Catálisis química

**HECHO POR:CTIA GROUP**

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

**Método de análisis de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>).**

Chino	Inglés	Japonés	Coreano	exégesis
Difracción de rayos X	Difracción de rayos X (XRD)	X線回折 (Ekkusu-sen Kaisetsu)	Sa-Cheon Hojeol)	Análisis de polimorfos
Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	フーリエ変換赤外分光法 (Furie Henskan Sekigai Bunkō-hō)	푸리에 변환 적외선 분광법 (Purie Byeonhwan Jeokoesun Bungwangbeop)	Detección de enlaces químicos
Microscopía electrónica de barrido	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	走査電子顕微鏡 (Sōsa Denshi Kenbikyō)	주사 전자 현미경 (Jusa Jeonja Hyeonmigyeong)	Observación morfológica
Microscopía electrónica de transmisión	Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	透過電子顕微鏡 (Tōka Denshi Kenbikyō)	투과 전자 현미경 (Tugwa Jeonja Hyeonmigyeong)	Nanoestructuras
Espectroscopía ultravioleta-visible	Espectroscopía UV-Visible (UV-Vis)	紫外可視分光法 (Shigai Kashin Bunkō-hō)	자외선-가시광선 분광법 (Jawoeseon-gasigwangseon bungwangbeop)	Determinación de la banda prohibida
Análisis de área de superficie específica de BET	Análisis de área de superficie BET	BET 比表面積分析 (BET Hi Hyōmen Seki Bunseki)	Bet 비표면적 분석 (Bet Bisymogengeok Bansak)	Superficie específica
Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X	Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)	X線光電子分光法 (Ekkusu-sen Kōdenshi Bunkō-hō)	X선 광전자 분광법 (X-seon Gwangjeonja Bungwangbeop)	Química de superficies
Análisis termogravimétrico	Análisis termogravimétrico (TGA)	熱重量分析 (Netsu Jūryō Bunseki)	열중량 분석 (Yeoljungnyang Bunseok)	Estabilidad térmica

HECHO POR:CTIA GROUP

**Parámetros de proceso de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>).**

Chino	Inglés	Japonés	Coreano	exégesis
Temperatura de reacción	Temperatura de reacción	反応温度 (Hannō Ondo)	반응 온도 (Baneung Ondo)	水热法 180-200°C
Tiempo de tostado	Tiempo de calcinación	焼成時間 (Shōsei Jikan)	소성 시간 (Soseong Sigan)	2-3 horas
presión	Presión	圧力 (Atsuryoku)	압력 (Amnyeok)	Hervidor de agua 1-2 MPa
PH	Valor de pH	pH (pH Chi)	pH 값 (Brechas de pH)	Precipitado ácido pH 1-2
Relación sólido-sólido-	Relación sólido-líquido	固液比 (Koei-hi)	고액비 (Goaekbi)	Lixiviación alcalina 1:3

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

líquido				
<b>HECHO POR:CTIA GROUP</b>				

### El nombre del dispositivo de óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>).

Chino	Inglés	Japonés	Coreano	exégesis
Reactor de alta presión	Autoclave	高压反应釜 (Kōatsu Hannōgama)	고압 반응로 (Goap Baneungno)	Equipos hidrotermales
horno rotatorio	Horno rotatorio	回転窯 (Kaiten-yō)	회전 가마 (Hoejeon Gama)	Asado WO <sub>3</sub>
Mufla	Horno de mufla	マッフル炉 (Maffuru-ro)	머플로 (Meopeullo)	Descomposición térmica de laboratorio
Columnas de intercambio iónico	Columna de intercambio iónico	イオン交換カラム (Ion Kōkan Karamu)	이온 교환 컬럼 (Ion Gyohwan Keolleom)	Purificar la solución
Filtro prensa	Filtro Prensa	圧濾機 (Atsuryokuroki)	압착 여과기 (Apchak Yeogwagi)	Deshidratación de residuos
<b>HECHO POR:CTIA GROUP</b>				

### Precursor del óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>) y compuestos relacionados

Chino	Inglés	Japonés	Coreano	exégesis
Metatungstato de amonio	Metatungstato de amonio (AMT)	メタタングステン酸アンモニウム (Meta Tangusuten-san Anmoniumu)	메타텡스텐산 암모늄 (Metateongseuten-san Ammonyum)	WO <sub>3</sub> Precursor principal
Ácido tungstico	Ácido tungstico	タングステン酸 (Tangusuten-san)	텡스텐산 (Teongseuten-san)	H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> , precipitado amarillo
Tungstato de sodio	Tungstato de sodio	タングステン酸ナトリウム (Tangusuten-san Natoriumu)	텡스텐산 나트륨 (Teongseuten-san Nateuryum)	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> , 碱浸产物
Polvo de tungsteno	Polvo de tungsteno	Polvo de tungsteno (Tangusuten Funmatsu)	텡스텐 분말 (Teongseuten Bunmal)	Producto de reducción de WO <sub>3</sub>
Concentrado de tungsteno	Concentrado de tungsteno	タングステン精鉱 (Tangusuten Seikō)	텡스텐 정광 (Teongseuten Jeonggwang)	Contenido de WO <sub>3</sub> 50%-70%
<b>HECHO POR:CTIA GROUP</b>				

## SEGURIDAD Y MEDIO AMBIENTE DEL ÓXIDO DE TUNGSTENO AMARILLO (WO<sub>3</sub>).

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Chino	Inglés	Japonés	Coreano	exégesis
toxicidad	Toxicidad	Toxicidad (Dokusei)	독성 (Dokseong)	LD <sub>50</sub> >2000 mg/kg
Límites de exposición ocupacional	Límite de Exposición Ocupacional	職業暴露限界 (Shokugyō Bakuro Genkai)	직업 노출 한계 (Jigeop Nochul Hangye)	3 mg/m <sup>3</sup> (estándar chino)
Ecotoxicidad	Ecotoxicidad	生態毒性 (Seitai Dokusei)	생태 독성 (Saengtae Dokseong)	鱼类 LC <sub>50</sub> >100 mg/L
Tratamiento de gases de escape	Tratamiento de gases de escape	排ガス処理 (Hai Gasu Shorey)	배기가스 처리 (Begigaseu Chiori)	Absorción de NH <sub>3</sub>
Eliminación de residuos líquidos	Tratamiento de aguas residuales	廃液処理 (cuerpo de alta unidad)	폐액 처리 (Pyeaek Cheori)	Recuperación de precipitación con W
Guantes de protección	Guantes de protección	保護手袋 (Hogo Tegbukuro)	보호 장갑 (Boho Janggap)	Material de nitrilo
Campana extractora	Campana extractora	Campana de tiro (Dorafuto Chanbā)	흡 후드 (Hyum Hudeu)	Funcionamiento con polvo

HECHO POR:CTIA GROUP

### El término de la industria para el óxido de tungsteno amarillo (WO<sub>3</sub>).

Chino	Inglés	Japonés	Coreano	exégesis
Cadena industrial de tungsteno	Cadena de la industria del tungsteno	Cadena de la industria del tungsteno (Tangusuten Sangyō Chēn)	텅스텐 산업 체인 (Teongseuten Saneop Chein)	Mineral para trabajar
Alta pureza	Alta pureza	高純度 (Kōjundo)	고순도 (Gosundo)	WO <sub>3</sub> >99.9%
Nanomateriales	Nanomaterial	ナノ材料 (Nano Zairyo)	나노 재료 (small jerrys)	<100 nm
Fabricación ecológica	Fabricación ecológica	グリーン製造 (Gurīn Seizō)	녹색 제조 (Noksaek Jejo)	Proceso respetuoso con el medio ambiente

HECHO POR:CTIA GROUP

## GRUPO CTIA

### Trióxido de tungsteno (tungsteno amarillo, WO<sub>3</sub>, trióxido de tungsteno amarillo, YTO)

#### Introducción

#### 1. Descripción general del trióxido de tungsteno

El trióxido de tungsteno de CTIA GROUP (denominado tungsteno amarillo, WO<sub>3</sub>) se produce mediante un proceso de calcinación a alta temperatura con paratungstato de amonio, que cumple con los requisitos del producto de primera clase GB/T 3457-2013 "Óxido de tungsteno". El tungsteno amarillo es ampliamente utilizado en la preparación de polvo de tungsteno, carburo cementado, alambre de tungsteno y colorantes cerámicos debido a su forma de polvo de cristal

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



amarillo claro, alta pureza y estabilidad química. CTIA GROUP se compromete a proporcionar productos de tungsteno amarillo de alta calidad para satisfacer las necesidades de la pulvimetalurgia y la fabricación industrial.

## 2. Características del trióxido de tungsteno.

Composición química:  $WO_3$ .

Pureza:  $\geq 99,95\%$  con muy bajo contenido de impurezas.

Aspecto: Polvo de cristal amarillo claro, color uniforme.

Polimorfo: monoclinico (más común a temperatura ambiente), grupo espacial P21/n.

Alta estabilidad: estable en aire, insoluble en agua y ácidos inorgánicos excepto ácido fluorhídrico.

Reactividad: Se puede reducir a polvo de tungsteno por hidrógeno ( $>650\text{ }^\circ\text{C}$ ) o carbono (1000-1100  $^\circ\text{C}$ ).

Uniformidad: Distribución uniforme de las partículas, adecuada para el procesamiento posterior.

## 3. Especificaciones del trióxido de tungsteno

Índice	CTIA GROUP Tungsteno amarillo estándar de primer grado
Contenido de $WO_3$ (% en peso)	$\geq 99,95$
Impureza (% en peso, m ó x.)	$Fe \leq 0,0010, Mo \leq 0,0020, Si \leq 0,0010, Al \leq 0,0005, Ca \leq 0,0010, Mg \leq 0,0005, K \leq 0,0010, Na \leq 0,0010, S \leq 0,0005, P \leq 0,0005$
Humedad (% en peso)	$\leq 0,05$
Tamaño de partícula	1-10 ( $\mu\text{m}$ , FSSS)
Densidad suelta	2.0-2.5 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
Personalización	El tamaño de partícula o los límites de impurezas se pueden personalizar de acuerdo con los requisitos del cliente

## 4. Embalaje y garantía de trióxido de tungsteno

Embalaje: bolsa de plástico sellada interna, tambor de hierro exterior o bolsa tejida, peso neto de 50 kg o 100 kg, diseño a prueba de humedad.

Garantía: Cada lote viene con un certificado de calidad, que incluye contenido de  $WO_3$ , análisis de impurezas, tamaño de partícula (método FSSS), densidad suelta y datos de humedad.

## 5. Información sobre la adquisición de trióxido de tungsteno

Correo electrónico: [sales@chinatungsten.com](mailto:sales@chinatungsten.com) Tel: +86 592 5129696

Para obtener más información sobre el tungsteno amarillo, visite China Tungsten Online [www.tungsten-powder.com](http://www.tungsten-powder.com)

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved  
标准文件版本号 CTIAQCD-MA-E/P 2024 版  
[www.ctia.com.cn](http://www.ctia.com.cn)

电话/TEL: 0086 592 512 9696  
CTIAQCD-MA-E/P 2018-2024V  
[sales@chinatungsten.com](mailto:sales@chinatungsten.com)